

Cyclopentadienyl-Verbindungen von
Titan, Zirkonium, Hafnium und Uran mit
der Oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-
Cluster-Gruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

BERND STUTTE

aus Tübingen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Cyclopentadienyl-Verbindungen von
Titan, Zirkonium, Hafnium und Uran mit
der Oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-
Cluster-Gruppe

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

BERND STUTTE

aus Tübingen

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als

Dissertation angenommen am: 15.6.1977

Tag der mündlichen Prüfung: 6.7.1977

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. Chr. Elschenbroich

Inhaltsübersicht

	Seite
1.	Einleitung, Literaturübersicht und Aufgabenstellung 1
1.1.	Einleitung und Literaturübersicht 1
1.1.1.	Uebergangsmetallcarbonyl-Cluster- Verbindungen 1
1.1.2.	Kobaltcarbonyl-Cluster-Verbindungen 4
1.1.2.1.	Allgemeines über Kobaltcarbonyl- Verbindungen 4
1.1.2.2.	Verbindungen vom Typ $(CO)_5Co_3CY$ 4
1.1.2.3.	Verbindungen vom Typ $(CO)_5Co_3COMR_n$ 6
1.1.2.4.	Verbindungen vom Typ $(CO)_5Co_3E$ 9
1.1.3.	Metallorganische Verbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium 12
1.1.4.	Metallorganische Verbindungen von Uran 14
1.2.	Aufgabenstellung 15
2.	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse 16
2.1.	Oxymethyldyntyrikobaltnonacarbonyl- Verbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium 16
2.1.1.	Darstellungen 16
2.1.1.1.	Darstellung von $(CO)_5Co_3COTiClCp_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $Co_2(CO)_8$ 16

2.1.1.2.	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ (M = Ti, Zr, Hf) aus Cp_2MCl_2 und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ (MV 1:1)	20
2.1.1.3.	Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ (M = Ti, Zr, Hf) aus Cp_2MCl_2 und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ (MV 1:2)	23
2.1.1.4.	Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$	25
2.1.1.5.	Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ (M = Ti, Zr) aus $(\text{Cp}_2\text{MCl})_2\text{O}$ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$	27
2.1.1.6.	Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ (M = Ti, Zr, Hf) aus $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ und NaOH	27
2.1.1.7.	Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ aus CpTiCl_3 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$	30
2.1.1.8.	Umsetzung von TiBr_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$	31
2.1.1.9.	Zusammenfassendes über die Darstellung der Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen	34
2.1.2.	Eigenschaften	37
2.1.2.1.	Stabilitäten und Löslichkeiten	37
2.1.2.2.	IR-Spektren	39
2.1.2.2.1.	Feststoff-Spektren	39
2.1.2.2.2.	Lösungs-Spektren	50
2.1.2.3.	^1H -NMR-Spektren	54

	Seite
2.1.2.4.	ESCA-Spektren 57
2.1.2.5.	Massenspektren 58
2.1.3.	Molekülstrukturen 59
2.1.3.1.	Allgemeines zu den Molekülstrukturen 59
2.1.3.2.	Einzelheiten der Molekülstrukturen 65
2.1.3.3.	Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) 73
2.2.	Eine Oxymethyldytrikobaltnonacarbonyl- Verbindung von Uran, $(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ 75
2.2.1.	Darstellung 75
2.2.2.	Eigenschaften 77
3.	Ausblick 82
4.	Beschreibung der Versuche 84
4.1.	Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte 84
4.2.	Spektroskopische Methoden 84
4.2.1.	IR-Spektren 84
4.2.2.	^1H -NMR-Spektren 85
4.2.3.	Massenspektren 85
4.2.4.	ESCA-Spektren 85
4.3.	Physikalisch-chemische Methoden 85
4.3.1.	Molekulargewichtsbestimmungen 85

	Seite
4.3.2.	Schmelzpunktbestimmungen 86
4.3.3.	Magnetische Messungen 86
4.4.	Chemische Analysenmethoden 86
4.5.	Ausgangsverbindungen 87
4.6.	Ausgangspräparate 87
4.6.1.	Kobalt-Carbonyl-Verbindungen 87
4.6.1.1.	$\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 87
4.6.1.	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ 88
4.6.2.	Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen 88
4.6.2.1.	CpTiCl_3 88
4.6.2.2.	$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ 89
4.6.2.3.	$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ 89
4.6.2.4.	$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ 89
4.6.2.5.	Cp_2HfCl_2 89
4.6.3.	Uran-Verbindungen 90
4.6.3.1.	UCl_4 90
4.6.3.2.	Cp_3UCl 90
4.6.4.	Cyclopentadienyl-Thallium 90
4.7.	Beschreibung der chemischen Experimente 91
4.7.1.	Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 91

	Seite
4.7.2.	Darstellung von $(\text{CO})_3\text{CoTiClCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 92
4.7.3.	Darstellung von $(\text{CO})_3\text{CoZrClCp}_2$ aus Cp_2ZrCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 93
4.7.4.	Darstellung von $(\text{CO})_3\text{CoHfClCp}_2$ aus Cp_2HfCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 94
4.7.5.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{TiCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 95
4.7.6.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{ZrCp}_2$ aus Cp_2ZrCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 96
4.7.7.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{HfCp}_2$ aus Cp_2ZrCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 97
4.7.8.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{CoTiCp}_2]_2\text{O}$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 98
4.7.9.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{CoTiCp}_2]_2\text{O}$ aus $(\text{CO})_3\text{CoTiClCp}_2$ und NaOH 99
4.7.10.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{CoTiCp}_2]_2\text{O}$ aus $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 99
4.7.11.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{CoZrCp}_2]_2\text{O}$ aus $(\text{CO})_3\text{CoZrClCp}_2$ und NaOH 100
4.7.12.	Umsetzung von $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ mit $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ 101
4.7.13.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{CoHfCp}_2]_2\text{O}$ aus $(\text{CO})_3\text{CoHfClCp}_2$ und NaOH 102
4.7.14.	Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ aus CpTiCl_3 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 103
4.7.15.	Umsetzung von TiBr_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 104

	Seite
4.7.16.	Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ aus Cp_3UCl und $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ 105
5.	Röntgenstrukturuntersuchungen 106
5.1.	Kristallzüchtung und Vorbereitung der Proben 106
5.2.	Allgemeines zur Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen 106
5.3.	Röntgenstrukturdaten von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 107
5.4.	Röntgenstrukturdaten von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) 111
5.5.	Röntgenstrukturdaten von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ 116
6.	Zusammenfassung 121
7.	Literaturverzeichnis 123

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ap	apikal
Arb.	Arbeit
ber.	berechnet
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
d.h.	das heißt
DME	Dimethoxyäthan
E	Element
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analyses
Et	Aethylgruppe
Fa.	Firma
Fp	Schmelzpunkt
gef.	gefunden
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall
Me	Methylgruppe
mMol	Millimol
MS	Massenspektrum
MV	Mol-Verhältnis
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Polyöl	Poly(chlortrifluoräthylen)-öl
Ph	Phenylgruppe
R	(organischer) Rest
RT	Raumtemperatur

VIII

Std.	Stunde
Stdn.	Stunden
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
X	Halogen (oder ähnlicher Rest)
Y	beliebiger Ligand

1. Einleitung, Literaturübersicht und Aufgabenstellung

1.1. Einleitung und Literaturübersicht

1.1.1. Uebergangsmetallcarbonyl-Cluster-Verbindungen

Der Begriff "Cluster-Verbindung" ist in den vergangenen Jahren von verschiedenen Autoren in nicht immer übereinstimmender Bedeutung gebraucht worden. COTTON⁸⁸ definiert Metallatom-Cluster-Verbindungen als "solche, die eine endliche Gruppe von Metallatomen enthalten, die völlig, hauptsächlich oder wenigstens zu einem wesentlichen Anteil durch direkte Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei einige Nichtmetallatome mit dem Cluster eng assoziiert sein können." Eingeschlossen sind dabei Verbindungen, die nur zwei chemisch miteinander verbundene Metallatome im Molekül enthalten, obwohl sie als atypische Grenzfälle angesehen werden, im selben Sinne, wie etwa Methan als ein atypischer aliphatischer Kohlenwasserstoff gelten kann. Als mehrkernige Komplexe bezeichnet COTTON Verbindungen ohne Metall-Metall-Bindung.

CHINI⁷⁸ übernimmt die COTTON'sche Definition, unterteilt aber weiter in "offene", d.h. kettenförmige, (z.B. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $(\text{CO})_5\text{MnFe}(\text{CO})_4\text{Mn}(\text{CO})_5$) und "geschlossene" (z.B. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$) Cluster-Verbindungen.

Andere Autoren^{249,178} sprechen demgegenüber erst dann von einem Metall-Cluster, wenn mindestens drei miteinander verbundene Metallatome vorliegen. KING sieht solche Verbindungen als Metall-Cluster-Verbindungen an, "die mindestens einen Metallring und/oder ein Metall-Polyeder besitzen"¹⁷⁹. Auch die "Chemical Abstracts" definieren - recht unscharf - Cluster-Verbindungen als "Koordinationsverbindungen, die drei oder mehr Metallatome enthalten, die an alle oder die meisten der anderen Atome gebunden sind"⁷⁷.

Die zitierten Erklärungen und Definitionen beziehen sich ausdrücklich auf Metall-Cluster. Es sind aber viele Verbindungen mit Atom-Polyeder-Einheiten bekannt, die ihre Stabilität auch Nichtmetall-Atomen verdanken, die Bestandteile ihrer Polyeder sind, wie z.B. $(\text{CO})_9\text{Ru}_3\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹, $\text{Cp}_3\text{Ni}_3\text{S}_2$ ³³⁵ oder $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$ ¹⁴⁵. Auch das durch die Reihe As_4 ²²⁸, $\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3$ ¹³¹, $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ¹³², $\text{AsCo}_3(\text{CO})_9$ ³³⁸, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ⁷⁰ beispielhaft illustrierte Konzept der elektronisch äquivalenten Gruppen¹¹⁸ läßt es sinnvoll erscheinen, den Begriff Cluster auch auf Nichtmetalle auszudehnen.

In Anlehnung an KING¹⁷⁹ könnte in der Chemie* daher ein Cluster allgemein definiert werden als Gruppe von drei oder mehr Atomen, von denen jeder zu mindestens zwei anderen Atomen der Gruppe direkte Bindungen besitzt; in jedem solchen Cluster ist jedes Atom Teil wenigstens eines Ringes von Atomen. Der Begriff Cluster-Verbindung sollte eine Verbindung bezeichnen, die aus Molekülen besteht, die mindestens einen Cluster enthalten.

Der Ausdruck Uebergangsmetallcarbonyl-Cluster soll das Vorhandensein von CO-kordinierten Uebergangsmetallatomen anzeigen, ohne daß dabei aber ausgeschlossen sei, daß Hauptgruppenelement-Atome ebenfalls Bestandteil des Clusters sind.

* Außer in der Chemie wird der Begriff "Cluster" noch in mehreren anderen Wissenschaftsgebieten mit jeweils unterschiedlichem fachspezifischen Bedeutungsinhalt gebraucht: in der Astronomie, Biologie, Festkörperphysik, Kernphysik, Mathematik und der Musikwissenschaft.

Das zunehmende Interesse, das man den Uebergangsmetall-carbonyl-Cluster-Verbindungen entgegenbringt, hat sich in einer größeren Anzahl von Literaturübersichten niedergeschlagen, die im Folgenden in Auswahl aufgeführt sind.

Cluster-Verbindungen sind mitbehandelt in Artikeln, die allgemein Uebergangsmetallcarbonyl-Verbindungen zum Gegenstand haben: deren Strukturen ³, fluktuierendes Verhalten ^{91,93,6}, Synthese und Reaktivität ⁴, Basizität und Reaktivität ^{99,297}, Photochemie ³⁶², Schwingungsspektren ^{37,55,150}, Massenspektren ¹⁹⁹ und ¹³C-NMR-Spektren ^{82,204,329}. Weitere Uebersichtsartikel haben schwefelhaltige ², mehrkernige ⁷⁹ und anionische ^{117,176,180} Metallcarbonyl-Verbindungen zum Thema.

Allgemeine Besprechungen von Uebergangsmetall-Cluster-Verbindungen finden sich in ^{88,179,249}, während andere Arbeiten speziellere Gruppen behandeln, wie die geschlossenen Carbonyl-⁷⁸ und die Hydrido-¹⁶⁷ Cluster-Verbindungen, sowie solche mit π -aciden Liganden ¹⁶⁵ und Clustern mit mehr als 4 Metallatomen ⁸¹.

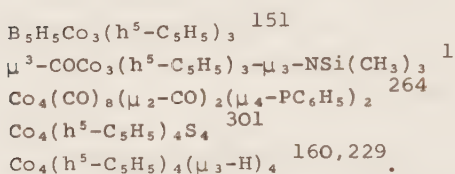
Metall-Metall-Bindungen in Uebergangsmetallverbindungen ²⁸, insbesondere Untersuchungen über ihre Schwingungsspektren ^{39, 190,220,221,306,350,352} und ihre Reaktivität ²²⁴ und Metall-Metall-Mehrfachbindungen ^{89,90,92} sind Gegenstand weiterer Uebersichtsartikel.

Theoretische Betrachtungen über Struktur und Bindung von Uebergangsmetall- und Bor-Clustern sind in den letzten Jahren von WADE ³⁴⁰⁻³⁴⁴ und anderen ^{143,149,230,299} angestellt worden.

1.1.2. Kobaltcarbonyl-Cluster-Verbindungen

1.1.2.1. Allgemeines über Kobaltcarbonyl-Verbindungen

Unter den Uebergangsmetallen, die bevorzugt Metall-Metall-Bindungen eingehen, nimmt das Element Kobalt, neben Eisen und Nickel, wegen der Vielfalt beschriebener Cluster-Verbindungen eine Sonderstellung ein. Die Aufzählung einiger in neuester Zeit beschriebener Kobalt-Cluster-Verbindungen verdeutlicht dies:



Außerdem sind auch die Kobaltcarbonyl-Alkin-Verbindungen¹¹⁰ und die spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften der binären Kobaltcarbonyle $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{45,47,71,120,137,243,317} und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ^{49,70,85,122,191} nach wie vor Gegenstand eingehender Untersuchungen.

1.1.2.2. Verbindungen vom Typ $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{CY}$

Sehr großes Interesse haben in den letzten Jahren die Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CY}$ (Abb. 1) erfahren. Mit ihnen befaßt sich auch die vorliegende Arbeit. Seit der Darstellung²⁰⁸ und Röntgenstrukturanalyse³¹⁶ von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$, des ersten Vertreters dieser Klasse, ist bis heute eine große Anzahl analoger Verbindungen beschrieben worden.

Literaturzusammenstellungen finden sich in einer Monographie über mehrkernige Kobalt-organische Verbindungen¹⁴⁵ und in drei Uebersichtsartikeln^{245,250,288}.

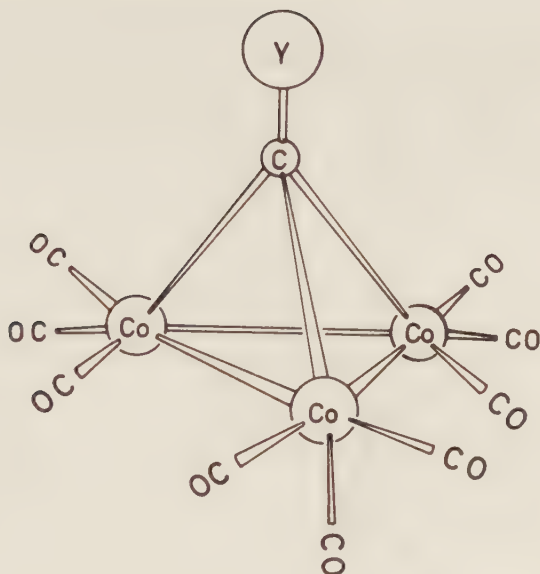


Abb. 1: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen

Die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen sind gegenüber Luft gewöhnlich relativ stabile dunkel gefärbte diamagnetische Feststoffe, die sich mit tief-roter oder -violetter Farbe in organischen Lösungsmitteln lösen. Die Moleküle sind aus dem annähernd tetraedrischen Co_3C -Cluster, neun endständigen CO-Gruppen und dem apikalen Rest Y aufgebaut. Die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Einheit besitzt C_{3v} -Symmetrie.

1.1.2.3. Verbindungen vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}_n$

Eine Untergruppe der $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen stellen die Oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen dar (s. Abb. 2). Charakteristisches Merkmal für sie ist das Vorhandensein eines Sauerstoff-Atoms, welches das Cluster-C-Atom mit dem Liganden MR_n verbindet.

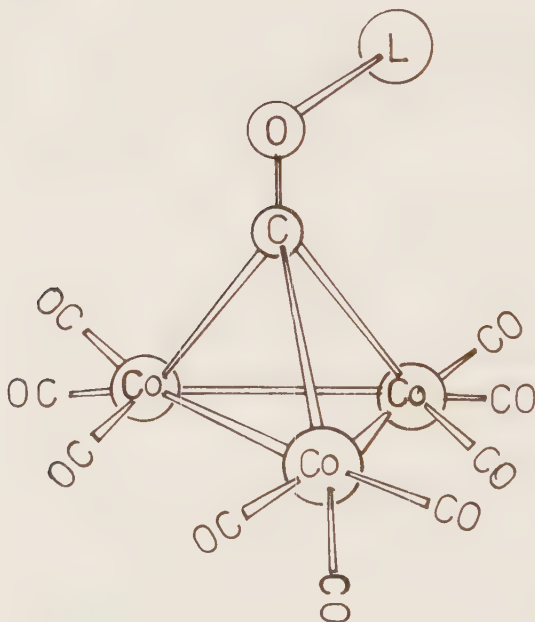


Abb. 2: Struktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}_n$ -Verbindungen
($\text{MR}_n = \text{L}$)

Für ihre Darstellung wurden bisher sechs Methoden angewandt (s. Tab. 1).

Bezeichnung der Methode	Methode
A	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{MXR}_n$
B	$\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{MHR}_n$
C	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}' + \text{MXR}_n$
D	$\text{NaCo}(\text{CO})_4 + \text{MXR}_n$
E	thermische Zersetzung von $(\text{CO})_4\text{CoMR}_n$
F	Umwandlung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}'_n$ durch Substitution von Resten R'
$\text{M} = \text{B, Al, C, Si}$ $\text{M}' = \text{Li, Na}$ $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$ $\text{R}_n = n$ (evtl. verschiedene) Reste R	

Tab. 1: Methoden zur Darstellung von Verbindungen
vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}_n$

In Tab. 2 sind alle bisher bekannten Oxymethyldyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindungen aufgeführt, zusammen mit den Ausgangsverbindungen und Angaben über die Darstellungsmethoden und -bedingungen.

$-\text{MR}_n$	Ausgangs- verbindung	Darst.- Methode *	Lösungsmittel/ Reaktionstemp.	Lit.
$-\text{BH}_2\text{NMe}_3$	BH_3NMe_3	B	Benzol/60-65°	181
"	BH_2JNMe_3	C	Toluol	205
$-\text{BH}_2\text{Net}_3$	BH_3Net_3	B	Benzol/60-65°	181
$-\text{BF}_2\text{Net}_3$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBBr}_2\text{Net}_3$	F	Benzol/RT	277
$-\text{BCl}_2\text{Net}_3$	BCl_3Net_3	A	Benzol/60°	280 274 25
$-\text{BBr}_2\text{Net}_3$	BBr_3Net_3	A	Benzol/60°	274 24
$-\text{BJ}_2\text{Net}_3$	BJ_3Net_3	A	Benzol/20°	277
$-\text{BBr}_2$	BBr_3	A	Benzol/RT	140
$-\text{BBrPh}$	BBr_2Ph	A	Benzol/RT	140
$-\text{BPh}_2$	BBrPh_2	A	Benzol/60°	140
$-\text{AlCl}_2\text{Net}_3$	$\text{AlCl}_3\text{Net}_3$	A	Benzol/60°	277
$-\text{AlBr}_2\text{Net}_3$	$\text{AlBr}_3\text{Net}_3$	A	Benzol/60°	274
$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CBr}(\text{O})\text{CH}_3$	C	Benzol/RT	26
$-\text{SiCl}_3$	SiCl_4	A	THF	241
- "	"	D	Et_2O	241
$-\text{SiCl}_2\text{Me}$	SiCl_3Me	D	Et_2O	241
$-\text{SiMe}_3$	SiClMe_3	C	Et_2O	205
- "	$(\text{CO})_4\text{CoSiMe}_3$	E	-/105°	161
$-\text{SiPh}_3$	SiClPh_3	C	Et_2O	205
$-\text{SiEt}_2\text{Co}(\text{CO})_4$	SiH_2Et_2	B	Toluol/RT	127
$-\text{SiPh}_2\text{Co}(\text{CO})_4$	SiH_2Ph_2	B	Toluol/RT	127

* siehe Tab. 1

Tab. 2: Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen,
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}_n$

1.1.2.4. Verbindungen vom Typ $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{E}$

Seitdem die große Bildungstendenz und Stabilität der Co_3C -Cluster-Einheit erkannt war, sind eine Reihe von Versuchen unternommen worden, um zu klären, ob andere Elemente E mit Kobalt ebenfalls stabile Co_3E -Cluster bilden können. Die Ergebnisse von Bemühungen zur Darstellung von $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{E}$ -Cluster-Komplexen (s. Abb. 3) sind in Tab. 3 aufgeführt. In manchen Verbindungen sind an das Element E zusätzlich n Liganden Y gebunden, zu seiner valenzmäßigen oder koordinativen Absättigung.

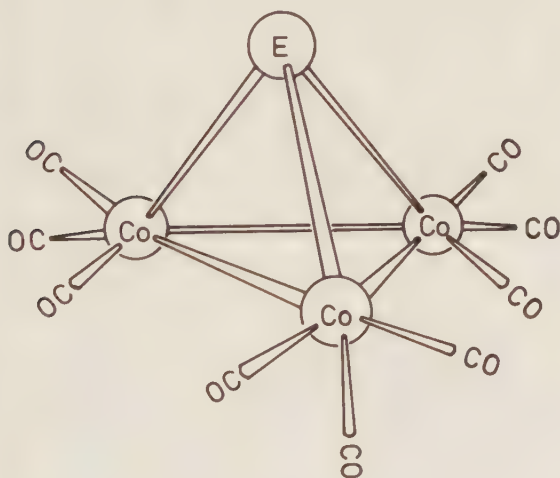


Abb. 3: Struktur von $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{E}$ -Verbindungen
(Brücken- CO -Gruppen-freier Strukturtyp)

Tab. 3: Verbindungen vom Typ $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}$

E	Verbindung	Literatur
B	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{BNEt}_3$	277
Al	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$	283 308
Si	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH=CH}_2$	173 153
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}_3$	153
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$	276
	$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}]_2$	174
Ge	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GePh}$	
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$	279
S	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}$	209 210 183 354
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SC}_6\text{H}_5$	182
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	182
Se	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$	315
P	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PS}$	339
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PR}^*$	211
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}$	337
	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{PFe}(\text{CO})_4$	337
	$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}]_3$	338
As	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{As}$	338
	$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{As}]_3$	338
Mo	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{MoCp}(\text{CO})_2$	31
W	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{WCp}(\text{CO})_2$	31
Fe	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_3$	80 86 359
Ru	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_3$	223
Os	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Os}(\text{H})(\text{CO})_3$	185

Forts. Tab. 3

E	Verbindung	Literatur
Co	$(CO)_9Co_3Co(CO)_3$	43
		70
		353
	$(CO)_9Co_3Co$ (Aromat) **	38
		48
		175
Rh	$(CO)_9Co_3Rh(CO)_3$ ***	304
		219
		164
Ni	$(CO)_9Co_3NiCp$	159
		240

* R = Ph, t-Butyl, NEt_2

** (Aromat) = Benzol, Toluol, Xylol u.a.

*** Ist in Lösung eventuell existent neben dem überwiegenden Isomeren $(CO)_9RhCo_2Co(CO)_3$

Derzeitig existieren, neben dem Kohlenstoff, von 16 Elementen $(CO)_9Co_3E$ -Verbindungen. Ferner sind vom Sauerstoff und Stickstoff je ein nahe verwandter Komplex bekannt: $Cp_3Co_3(CO)(O)$ ³³⁴ und $Cp_3Co(CO)NSiMe_3$ ¹.

Umfangreicheres Untersuchungsmaterial liegt bisher nur für die Elemente Si, S, P und Co vor. Die Molekülstrukturen der in Tab. 3 enthaltenen Verbindungen weichen zum Teil von dem $(CO)_9Co_3CY$ -Strukturtyp ab: Die Verbindungen von Al, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh und Ni besitzen brückenbildende Carbonylgruppen, wie ihre Schwingungsspektren anzeigen. Für $(CO)_9Co_3Co(CO)_3$ ⁷⁰, $(CO)_9Co_3Co(o/m\text{-Xylol})$ ³⁸ und $(CO)_9Co_3MoCp(CO)_2$ ⁴⁰ wurde dies durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen.

Die beiden übrigen Verbindungen aus Tab. 3, von denen Röntgenstrukturanalysen vorliegen, $(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{SiCo}(\text{CO})_4$ ²⁷⁶ und $(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{S}$ ³⁵⁴, sind analog den $(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{CY}$ -Verbindungen aufgebaut, mit nur endständigen Carbonylgruppen.

Wegen der jeweils geringen Anzahl von Beispielen sind allgemeine Aussagen über die Stabilitäten der Verbindungen $(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{E}$ noch kaum möglich. Die stabilsten Verbindungen scheinen von den Elementen der VIII. Nebengruppe zu existieren. Neben diesen haben offenbar lediglich die Verbindungen von S, Ge und Si eine Stabilität, die derjenigen der Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen nahekommt.

1.1.3. Metallorganische Verbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium

Zur organischen Chemie von Titan, Zirkonium und Hafnium sind in den vergangenen 25 Jahren zwar mehr als 1000 Originalartikel, aber nur wenige zusammenfassende Arbeiten erschienen. Eine ältere Monographie befaßt sich mit der organischen Chemie des Titans¹²⁶ und zwei jüngere mit metallorganischen Verbindungen von Zirkonium und Hafnium^{146,189}. Die metallorganische Chemie aller drei Elemente ist 1974 von WAILES, COUTTS und WEIGOLD³⁴⁵ zusammengefaßt worden. In zwei Uebersichtsartikeln werden metallorganische Verbindungen von Titan in niedrigen Oxidationsstufen behandelt^{97,203}.

Angewendet wurden Titan-organische Verbindungen vor allem als Katalysatoren bei der Olefin-Polymerisation⁴² und bei Versuchen zur Stickstoff-Fixierung in Lösung²⁹³. Die Vielfalt der Organometallchemie der Elemente der IV. Nebengruppe läßt sich durch Nennung einiger Themen aufzeigen, die erst in jüngster Zeit eingehender untersucht worden sind: Chirale Verbindungen^{34,35,111,197,198,227,261,318}, Carbonyl-Verbindungen^{21,106-108,123,124,325},

Distickstoff-Komplexe 162, 206, 207, 251, 271, 322, 323, 355 und
Hydrozirkonierung 33, 121, 152, 282, 319.

Im Rahmen dieser Arbeit interessierten besonders Verbindungen, die im Molekül neben einem Ti-, Zr- oder Hf-Atom mindestens ein weiteres Uebergangsmetallatom enthalten. Eine Auswahl solcher Verbindungen von Titan ist in Tab. 4 zusammengestellt. Die meisten bestehen aus einer Cp_2Ti - und einer ML_n -Einheit, die durch zwei Brückenliganden miteinander verbunden sind. Das Vorliegen von Ti-M-Wechselwirkungen ist in einzelnen Fällen wahrscheinlich gemacht worden.

Molekülverbindungen, die Ti, Zr oder Hf zusammen mit Kobalt enthalten, wurden noch nicht beschrieben.

Verbindung	Literatur
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Cl})\text{OC}(\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5$	130
$[\text{Cp}_2\text{Ti}][\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}]$	226
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SMe})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$	56
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SMe})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	56
	100
	166
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	56
	187
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SePh})_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	187
$\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3\text{Mo}(\text{CO})_4$	50
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SMe})_2\text{W}(\text{CO})_4$	56
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SPh})_2\text{W}(\text{CO})_4$	56
$\text{CpTi}(\text{NMe}_2)_3\text{W}(\text{CO})_4$	50
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{XPh})_2\text{Fe}(\text{NO})_2$	272
X = S, Se, Te	
$\text{Cp}_2\text{Ti}(-\text{C}\equiv\text{CPh})_2\text{NiCO}$	364

Tab. 4: Organometall-Verbindungen von Titan mit anderen Uebergangsmetallen (Auswahl)

1.1.4. Metallorganische Verbindungen von Uran

Uran-organische Verbindungen sind in mehreren Uebersichtsartikeln behandelt ^{29,62,73,170,212-214,284}.

Die metallorganische Chemie des Urans wurde in den letzten Jahren erheblich ausgeweitet, hauptsächlich durch die Darstellung von Vertretern neuer Verbindungsklassen, wie der Uranocene ^{13,22,114,154,158,172,307,310-314,320,351,365} und der Verbindungen mit U-C- σ -Bindungen ^{18,54,138,139,215-217,287,331,333}, sowie durch Untersuchungen über Struktur und elektronische Eigenschaften bereits länger bekannter Verbindungen wie Cp_3UCl ^{12,133,136} und Cp_4U ^{11,14,59,60}.

Bisher sind 3 Beispiele für metallorganische Molekülverbindungen bekannt, die neben Uran noch andere Uebergangsmetalle enthalten: $(Cp_3U)C_5H_4FeC_5H_5$, $[(Cp_3U)C_5H_4]_2Fe$ ^{330,332} und $U[Mn(CO)_5]_4$ ³². Ferner gibt es Hinweise auf die Existenz von $U[Co(CO)_4]_4$ ³⁰⁰.

1.2. Aufgabenstellung

Die Literaturübersichten der vorangehenden einleitenden Kapitel bilden den Rahmen für das behandelte Thema.

Ziel dieser Arbeit war, durch Umsetzung von Kobalt-carbonyl-Komplexen mit Cyclopentadienyl-Verbindungen von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Uran zu Produkten zu gelangen, die im Molekül neben einer Kobalt-Cluster-Gruppe noch ein Atom eines der anderen Metalle enthält. Derartige gemischte Organometall-Verbindungen der genannten Elemente waren vorher noch nicht dargestellt worden.

Einen Ausgangspunkt für das Thema bildete die Tatsache, daß $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{E}$ -Cluster-Verbindungen zwar mit $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ in der Literatur erwähnt bzw., im Fall des Kohlenstoffs, intensiv untersucht, entsprechende Verbindungen von Elementen der IV. Nebengruppe aber nicht bekannt waren.

Zum Anfang dieser Arbeit durchgeführte Umsetzungen von einfachen Kobaltcarbonyl-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-titanhalogeniden ergaben jedoch keinen Hinweis auf eine leichte Darstellbarkeit von $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{Ti}$ -Verbindungen. Stattdessen konnten - zum Teil überraschenderweise - regelmäßig Substanzen mit der Oxymethylidyntrikobalt-Cluster-Einheit $\text{Co}_3\text{C-O-}$ isoliert werden.

Um diese interessante Verbindungsklasse besser kennenzulernen wurde daher in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, einige Cyclopentadienyl-Verbindungen der Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium und Uran mit der Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Gruppe gezielt darzustellen und ihre Strukturen und einige ihrer Eigenschaften zu untersuchen.

2. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

2.1. Oxyethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen von Titan, Zirkonium und Hafnium

2.1.1. Darstellungen

In diesem Abschnitt sind die durchgeführten Umsetzungen beschrieben und die Reaktionen und Darstellungsmethoden diskutiert.

Von den Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen handelt der Abschnitt 2.1.2.

2.1.1.1. Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Die Tetrachloride der vier IV A-Elemente C, Si, Ge und Sn reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in THF alle zu unterschiedlichen Produkten:

- a) $\text{CCl}_4 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow (\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl} \quad 290$
- b) $\text{SiCl}_4 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow (\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COSiCl}_3 \quad 241$
- c) $\text{GeCl}_4 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow [(\text{CO})_4\text{Co}]_2\text{GeCl}_2 \quad 238, 247$
- d) $\text{SnCl}_4 + \text{Co}_2(\text{CO})_8 \rightarrow [(\text{CO})_4\text{Co}]_4\text{Sn} \quad 248 \quad *$

Diese Beispiele veranschaulichen vier generelle Möglichkeiten der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Verbindungen von Elementen in der Oxidationsstufe +4:

- a) Heteroelementtrikobalt-Clusterbildung
(Einbau des Elements in den Cluster)
- b) Oxyethylidyntrikobalt-Clusterbildung
(Verknüpfung des Elements über ein μ -O-Atom mit einem Ethylidyntrikobaltcluster)

* Je nach Molverhältnis der Reaktionspartner liefert diese Reaktion auch $\text{Cl}_n\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_{4-n}$; $n = 1-3 \quad 239, 246$

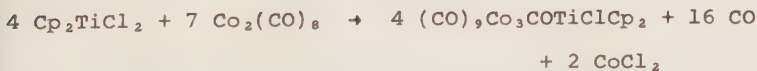
- c) Ersatz von 2 Liganden durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen (keine Cluster-Bildung)
 d) Ersatz aller 4 Liganden durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen

Am Anfang unserer Untersuchungen stand die Frage, ob die Element-IV B-Verbindung Cp_2TiCl_2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Benzol ebenfalls nach einer dieser Möglichkeiten reagiert.

Beim Rühren der beiden Komponenten im angegebenen Lösungsmittel bei 50°C wurde eine tiefrote Lösung erhalten, aus der neben $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ eine schwarze kristalline chlorhaltige Substanz isoliert werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = 6,01$ ppm in C_6D_6 . Im IR-Spektrum sind die für Cyclopentadienylgruppen und für $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen charakteristischen Banden zu erkennen sowie eine weitere starke Bande bei 1401 cm^{-1} , die einer Oxy-methylidyn-Schwingung zugeordnet werden kann (s. Abb. 10 und Abschnitt 2.1.2.2.1.).

Diese Befunde legten zusammen mit zutreffenden Analysenwerten nahe, daß hier die zweite der oben angeführten Möglichkeiten realisiert und eine Oxymethylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindung entstanden war: $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde auf chemischem Wege durch unabhängige Darstellung (Abschnitt 2.1.1.2.) und von BÄTZEL durch Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt 2.1.3.2.) bewiesen.

In Analogie zu entsprechenden Bor- und Aluminium-Verbindungen (s. Tab. 2) kann folgende Reaktionsgleichung formuliert werden:



Wie bei den Reaktionen von BX_3NET_3 und AlX_3NET_3 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^{23,275,277} dürfte auch im vorliegenden Fall des Cp_2TiCl_2 der Lewis-Säure-Charakter der eingesetzten Verbindung entscheidend für den Reaktionsweg sein. Es ist anzunehmen, daß eine anfängliche Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen einem Molekül der Element-Halogen-Verbindung und dem Sauerstoffatom einer Brücken-CO-Gruppe des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zur Knüpfung einer O-Element-Bindung führt ^{295-298,192,193} und damit den weiteren Reaktionsverlauf bestimmt, der zur Oxymethyldyntyrikobaltnona-carbonyl-Verbindung führt.

Abb. 4 zeigt die Struktur des dargestellten Komplexes.

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ ist, nach unserem Wissen, die erste monomere, metallorganische Verbindung, die im Molekül Titan neben Kobalt enthält*.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden zusammen mit der Röntgenstrukturanalyse des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ bereits veröffentlicht ²⁷⁸.

* Polymere Dicyclopentadienyltitan-poly(kobalticinium-ester) sind von CARRAHER und SHEATS ⁶⁹ beschrieben worden.

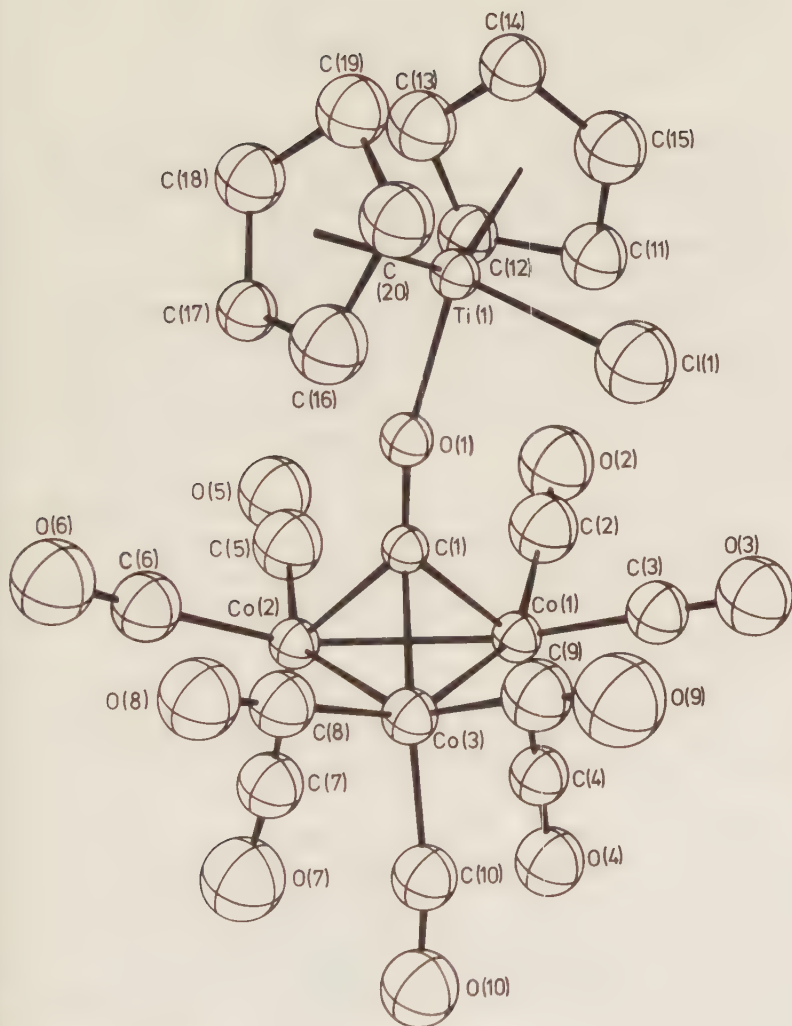


Abb. 4: Struktur von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{OTiClCp}_2$

2.1.1.2. Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$
(M = Ti, Zr, Hf) aus Cp_2MCl_2 und
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ (MV 1:1)

Das durch Reduktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Alkalimetallen in Diäthyläther darstellbare Dekacarbonyltrikobalt-mono-Anion $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]^-$ wurde von FIELDHOUSE et al.¹²⁸ zum ersten Mal beschrieben. Aufgrund des nicht im Detail aufgeführten IR-Spektrums machten die Autoren den in Abb. 5 wiedergegebenen Strukturvorschlag. Im IR-Spektrum der ätherischen Lösung der Lithium-Verbindung, die wir verwendeten (Abb. 6), finden sich dementsprechend Banden in den Bereichen für endständige, Brücken- und Dreifach-Brücken-Carbonyl-Schwingungen, was den Vorschlag stützt.

In seinen Reaktionen mit Halogenverbindungen scheint das Anion allerdings regelmäßig eine Strukturänderung zu erfahren, bei der die Brücken-CO-Gruppen endständige Positionen einnehmen, während die Dreifach-Brücke erhalten bleibt. Bei den wenigen aus der Literatur bekannten (s. Tab. 2) (und auch bei allen in dieser Arbeit beschriebenen) Umsetzungen reagiert das Anion so, als ob es die Brücken-CO-freie Oxymethyldytrikobaltnona-carbonyl-Einheit präformiert enthielte.

Um die enge Verwandtschaft des $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]^- \text{Li}^+$ mit den $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Verbindungen anzuzeigen, wurde die Schreibweise $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ gewählt. Sie soll ferner andeuten, daß in den verwendeten aromatischen Lösungsmitteln der ionische Charakter der Lithium-Verbindung, die noch koordinierte Äthermoleküle enthält, sicher nicht nennenswert hervortritt.

Das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ wurde eingesetzt, um die Existenz und Darstellbarkeit von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ auf unabhängigem Wege zu überprüfen.

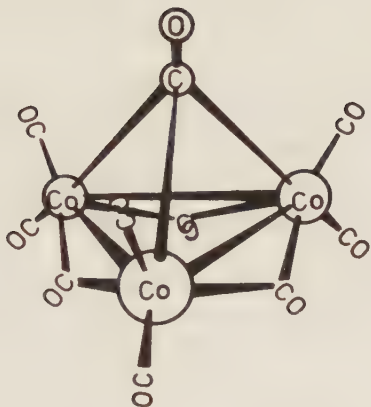


Abb. 5: Strukturvorschlag für das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}^-$ -Anion
nach FIELDHOUSE et al. ¹²⁸

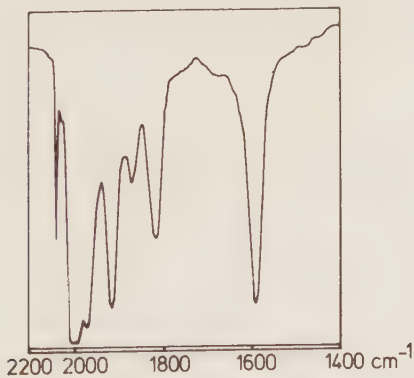


Abb. 6: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ in Diäthyläther

Tatsächlich lieferte die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit der Lithium-Verbindung in Benzol im Molverhältnis 1:1 mit 57 %iger Ausbeute das erwartete Produkt.



Schmelzpunkte sowie IR- und ^1H -NMR-Spektren von auf beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Präparaten des $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ stimmen jeweils exakt überein.

Auf die gleiche Weise gelang auch die Darstellung der analogen Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen, mit Ausbeuten von 72 und 88 %.



(M = Zr, Hf)

Sie wurden durch Elementaranalysen, IR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert. Auch diese Komplexe wurden mittels Röntgenstrukturanalysen untersucht, von BÄTZEL (M = Zr) und BOESE (M = Hf) (s. Abschnitt 2.1.3.).

2.1.1.3. Darstellung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$

(M = Ti, Zr, Hf) aus Cp_2MCl_2 und

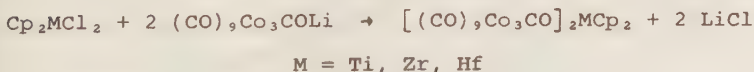
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ (MV 1:2)

Bei den in Abschnitt 2.1.1.2. beschriebenen Versuchen zur Darstellung der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ wurden gelegentlich Rohprodukte erhalten, deren IR-Spektren im Bereich $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ eine zusätzliche Bande und in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren neben dem Signal bei ca. 6,0 ppm ein zweites Singulett bei ca. 6,2 ppm enthielten. Die Vermutung lag nicht fern, daß die Veränderungen in den Spektren von Nebenprodukten $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$ herrühren konnten, die durch Substitution beider Cl-Atome im Cp_2MCl_2 durch Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Gruppen entstanden waren.

Zur Ueberprüfung der Annahme wurde versucht, diese Verbindungen rein zu erhalten. Hierbei wurde die Methode zur Darstellung der einen Cluster pro Molekül enthaltenden Verbindungen variiert.

Während bei jenen Umsetzungen die $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ -Lösungen langsam zu den Cp_2MCl_2 -Lösungen getropft worden waren, verfuhr man jetzt umgekehrt. Ferner wählte man nun ein Molverhältnis der Ti- zur Co-Verbindung von 1:2, statt vorher 1:1.

Auf diese Weise gelang die Reindarstellung der Verbindungen $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$, M = Ti, Zr, Hf, mit Ausbeuten von 38, 35 und 65 %.



Eine Anschauung vom vielatomigen Molekül $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$ gibt Abb. 7.

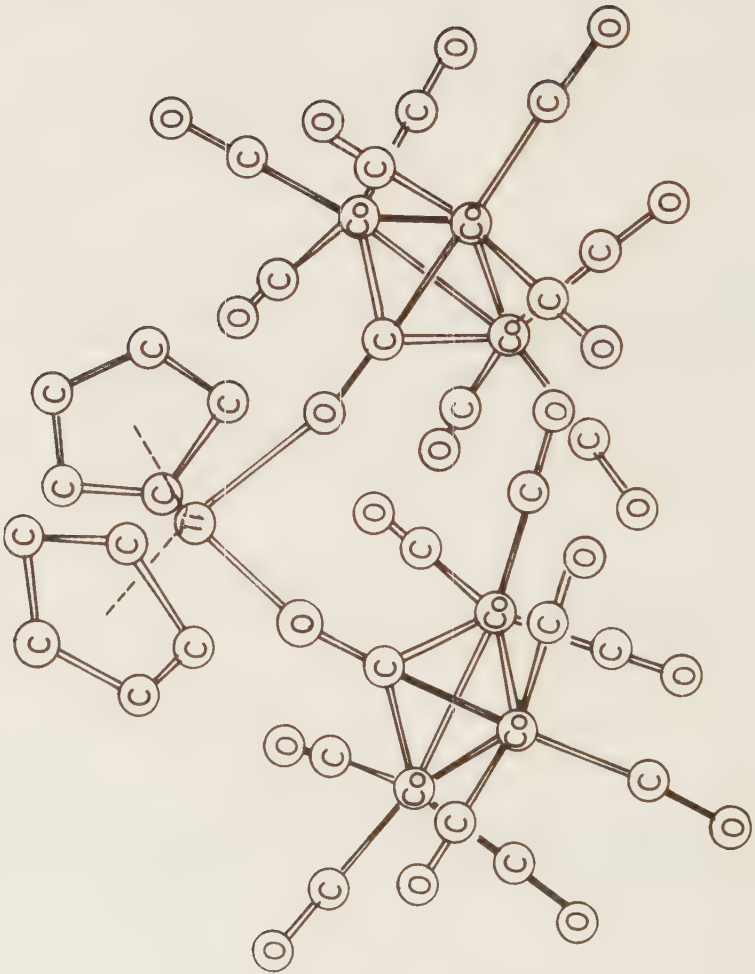


Abb. 7: Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$

Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch ihre Elementaranalysen, Molekulargewichte (für $M = \text{Ti, Zr}$), IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie, von anderer Seite, durch Röntgenstrukturanalysen (für $M = \text{Zr, Hf}$; s. Abschnitt 2.1.3.). Die Feststoff-IR-Spektren der einen und zwei Cluster enthaltenden Verbindungen unterscheiden sich lediglich im Bereich zwischen 1300 und 1400 cm^{-1} nennenswert (s. Abschnitt 2.1.2.2.1.). Die in allen Fällen zu beobachtenden Singulettts in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind bei den zweifach Cluster-substituierten Cp_2M -Verbindungen gegenüber den einfach substituierten um ca. $0,2\text{ ppm}$ zu tieferem Feld verschoben.

2.1.1.4. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Bei der Reaktion zwischen Cp_2TiCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ war keine Verbindung mit Ti-Co-Bindungen erhalten worden. Ein mehr Erfolg versprechender Weg zur Erreichung dieses Ziels konnte in dem Einsatz von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ erblickt werden.

Die Durchführung der Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ hatte jedoch ein anderes, überraschendes Ergebnis. 96-stündiges Rühren der beiden Komponenten in Benzol bei 45°C ergab eine tief-dunkelrote Lösung, aus der ein schwarzer Feststoff isoliert und durch Umkristallisieren in reiner kristalliner Form erhalten werden konnte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz in C_6D_6 zeigt ein Singulett bei $\delta = 6,08\text{ ppm}$. Das IR-Spektrum ist fast identisch mit dem des $(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{COTiClCp}_2$, abgesehen von einer zusätzlichen starken Bande bei 695 cm^{-1} (s. Abschnitt 2.1.2.2.1.). Diese spektroskopischen Befunde machen als Reaktionsprodukt eine Verbindung $[(\text{CO})_3\text{Co}_2\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ wahrscheinlich. Sie enthält, wie die Cl-Verbindung, $(\text{CO})_3\text{Co}$ -Gruppen, was die Ähnlichkeit der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verständlich macht.

Die neu aufgetretene IR-Bande sollte von der Ti-O-Ti-Gruppierung herrühren, die bekanntermaßen zu intensiven IR-Absorptionen um 700 cm^{-1} Anlaß gibt ^{98,141,268}.



Die Elementaranalysen und das Molekulargewicht stimmen gut mit den für die formulierte Verbindung errechneten Werten überein. Die Abb. 19 (M = Ti) zeigt einen Strukturvorschlag.

Die Reaktion von NaCo(CO)_4 mit X_3CR ist eine gängige Methode zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$ -Komplexen. Das vorher der Alkyl-Verbindung zugehörige zentrale C-Atom wird dabei in den Cluster eingebaut.

Außer der vorliegenden Reaktion ist aber, nach unserer Kenntnis, erst ein Beispiel dafür bekannt ²⁴¹, daß aus NaCo(CO)_4 eine Oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindung entsteht, bei der das apikale C-Atom aus dem NaCo(CO)_4 stammen muß.

Ungewöhnlich erscheint ferner die Bildung der Ti-O-Ti-Gruppierung. Es kann angenommen werden, daß der Ursprung des $\mu\text{-O}$ -Atoms ebenfalls das NaCo(CO)_4 ist. Andererseits soll nicht völlig ausgeschlossen werden, daß eventuell vorhandene Wasserspuren zu der $\mu\text{-Oxo}$ -Verbrückung geführt haben. Gegen diese Erklärung spricht allerdings zum einen, daß die Reaktion bei fünfmaliger Wiederholung immer das gleiche Resultat lieferte und zum anderen, daß unter denselben Vorsichtsmaßnahmen zum Ausschluß von Feuchtigkeit andere sehr empfindliche Substanzen problemlos gehandhabt werden konnten, ohne daß eine hydrolytische Umwandlung zu beobachten war.

2.1.1.5. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$)
aus $(\text{Cp}_2\text{MCl})_2\text{O}$ und $(\text{CO})_3\text{COLi}$

Zur Ueberprüfung der Existenzfähigkeit von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ wurde ein zweiter Darstellungsweg erprobt, bei dem $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ eingesetzt wurde, eine Verbindung, welche die verbrückte $\text{Cp}_2\text{Ti-O-TiCp}_2$ -Einheit bereits enthält. Als Reaktionspartner diente wieder $(\text{CO})_3\text{COLi}$.

Tatsächlich lieferte die Reaktion ein Produkt, dessen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren völlig identisch sind mit den entsprechenden Spektren der Substanz, die aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und Cp_2TiCl_2 erhalten worden war. Auch die C/H-Analysenwerte waren zufriedenstellend. Die Ausbeute fiel mit 4,3 % sehr niedrig aus.



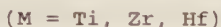
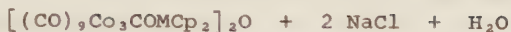
Bei der analogen Reaktion mit $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ gewann man ein nicht analysenreines Produkt, in dem $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COZrCp}_2]_2\text{O}$ IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachzuweisen war. Verglichen wurde mit einer nach Abschnitt 2.1.1.5. hergestellten Substanzprobe.

2.1.1.6. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$
($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) aus $(\text{CO})_3\text{COMClCp}_2$
und NaOH

Als dritte Methode zur Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ wurde die $\mu\text{-O}$ -Verknüpfung von zwei $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMCp}_2$ -Gruppen durch Reaktion von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ mit NaOH erprobt. In allen drei Fällen $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ wurden die erwarteten Produkte erhalten.

M	X	Literatur
Ti	F	237
	Cl	141
		237
		268
	Br	237
		242
		268
	J	237
		268
	NO ₃	237
		268
	NCS	96
		142
Zr	N ₃	98
	CN	96
	OCN	95
		96
	F	225
	Cl	52
		83
		259
		268
		346
		348
	Br	51
		268
Hf	J	268
	OCN	95
		268
	NO ₃	53
	N ₃	98
	Ph	51
	p-Tolyl	51
	Cl	53
		268
	Br	53
	NO ₃	53

Tab. 4: Verbindungen vom Typ (Cp₂MX)₂O
(M = Ti, Zr, Hf)



Die Ausgangsverbindung wurde mit festem, gepulvertem NaOH 4 Stdn. bei Raumtemperatur (M = Ti) bzw. 3 Stdn. bei 0°C (M = Zr, Hf) gerührt. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen reduzierten die ohnehin mäßigen Ausbeuten von 36 % (Ti), 15 % (Zr) und 19 % (Hf). Die Charakterisierung erfolgte durch die IR- (s. Abschnitt 2.1.2.2.1.) und ¹H-NMR-Spektren sowie durch die C/H- (M = Ti, Zr, Hf) und Co- (M = Zr, Hf) Analysen.

Schon bekannte Komplexe vom Typ (Cp₂MX)₂O (M = Ti, Zr, Hf) sind in Tab. 4 aufgeführt. Unter ihnen befinden sich keine mit metallhaltigen oder ähnlich voluminösen Gruppen X, wie sie in den dargestellten [(CO)₂Co₂COMCp₂]₂O-Verbindungen vorliegen.

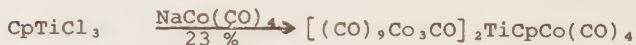
2.1.1.7. Darstellung von $[(CO)_5Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$ aus $CpTiCl_3$ und $NaCo(CO)_4$

Die Umsetzung von $CpTiCl_3$ mit $NaCo(CO)_4$ wurde in der Erwartung vorgenommen, als Produkt eventuell eine Co_3Ti -Cluster-Verbindung zu erhalten.

Nach 120-stündiger Reaktion der beiden Komponenten in Toluol bei Raumtemperatur konnte bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine solche Verbindung aber nicht isoliert werden. Stattdessen gelang es, einen schwarzen kristallinen halogenfreien Feststoff mit unerwarteten IR-spektroskopischen Eigenschaften (s. Abb. 13) abzutrennen. Im Bereich endständiger Carbonyl-Schwingungen ist eine größere Anzahl von Banden vorhanden, als bei einfachen Methyldyn- oder Oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen gewöhnlich zu finden ist. Andererseits ist eine starke Bande bei 1233 cm^{-1} vorhanden, die einer apikalen C-O-Gruppe zugeschrieben werden kann. Der Verbleib des Cp-Rings im Molekül im Verlauf der Reaktion wird durch die charakteristischen Banden im IR-Spektrum sowie durch ein Singulett bei $\delta = 6,58\text{ ppm}$ im 1H -NMR-Spektrum bewiesen.

Die endgültige Charakterisierung der Verbindung gelang BOESE durch die Röntgenstrukturanalyse (Abschnitt 2.1.3.): es handelt sich um $[(CO)_5Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$.

Die Elementaranalysen stimmen mit dieser Formulierung gut überein. Die im Molekül vorhandene $Co(CO)_4$ -Gruppe ist für die Verkomplizierung des CO-Bereichs im IR-Spektrum verantwortlich.



Das erhaltene Produkt stellt die erste bekannte Organometallverbindung mit direkter Ti-Co-Bindung dar.

2.1.1.8. Umsetzung von TiBr_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Als weiterer Versuch zur Darstellung einer Co_3Ti -Cluster-Verbindung wurde die Umsetzung von TiBr_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ durchgeführt. Sie hatte kein eindeutiges Ergebnis.

Die Reaktion lieferte neben größeren Mengen $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ in geringer Ausbeute ein extrem luftempfindliches halogenfreies schwarzes Pulver, von dem keine reproduzierbaren Elementaranalysen erhalten werden konnten. Es gelang lediglich, IR-Spektren von Nujol-Verreibungen der Substanz aufzunehmen (s. Abb. 8). Diese haben im Bereich $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ sehr starke Ähnlichkeit mit dem des $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$, wenn man von der selbstverständlichen Abwesenheit der charakteristischen Cp-Banden absieht. Im Bereich der endständigen Carbonyl-Schwingungen sind keine zusätzlichen Banden, die durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen hervorgerufen sein könnten, zu erkennen. Eine schwache Bande im Brücken-CO-Bereich ist vermutlich nur verunreinigungsbedingt.

Die beschriebenen, hauptsächlich IR-spektroskopischen Befunde lassen es als möglich erscheinen, daß aus TiBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ erneut eine Oxymethyldytrikobaltnona-carbonyl-Verbindung entstanden war.

Möglicherweise handelt es sich um $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{Ti}$. Unterstützt wird diese Annahme durch die starke Bande bei 1160 cm^{-1} im IR-Spektrum, die einer apikalen C-O-Schwingung zuzuordnen sein sollte. Die Frequenz der entsprechenden Schwingungsbanden in den Spektren der Verbindungen $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COTiClCp}_2$, $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$, $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ nimmt in der angegebenen Reihenfolge, daß heißt mit zunehmendem Einbau von $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}$ - bzw. $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen, von 1401 über 1337

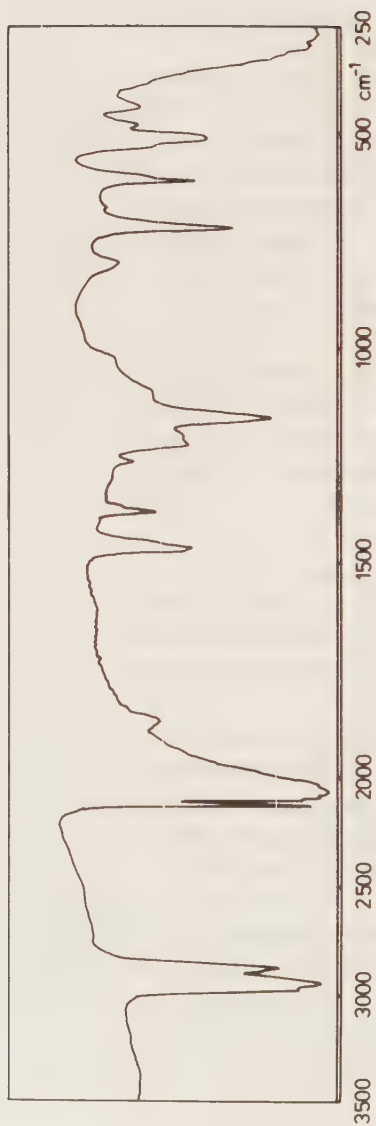


Abb. 8: IR-Spektrum des Produkts aus TiBr_4 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. Nujol-Verreibung

auf 1233 ab. Es erscheint plausibel, daß eine Verbindung $[(\text{CO})_5\text{Co}_2\text{CO}]_4\text{Ti}$ sich mit einer noch längerwelligen Bande dieser Reihe anschließen sollte.

Da jedoch ausreichend beweisende experimentelle Befunde fehlen, bleiben die angestellten Ueberlegungen über die Natur des erhaltenen Produktes Vermutungen.

2.1.1.9. Zusammenfassendes über die Darstellung der Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen

Von den in Tab. 1 aufgeführten sechs Methoden zur Darstellung von Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen wurden in dieser Arbeit vier angewendet.

Aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Cp_2TiCl_2 erhielt man nach Methode A $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$.

Durch Verwendung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ wurden nach Methode C die meisten Verbindungen dargestellt:
 $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$, $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$),
 $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti}$ und, mit Einschränkung, Zr).

Zwei Verbindungen entstanden aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ nach Methode D: $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$.

Gemäß Methode F konnte durch Reaktion an den Liganden R_n die Produkte $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ aus den Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ mit NaOH erhalten werden.

Die Anzahl von 18 bisher bekannten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMR}_n$ -Verbindungen (s. Tab. 2) konnte um 10 vergrößert werden. Es steht nun fest, daß in diesen Komplexen außer den Hauptgruppenelementen B, Al, C und Si auch die Ubergangsmetalle Ti, Zr und Hf als Element M fungieren können.

Die durchgeführten Umsetzungen von Cp_2TiCl_2 mit Kobaltcarbonyl-Verbindungen sind in Abb. 9 zusammengefaßt.

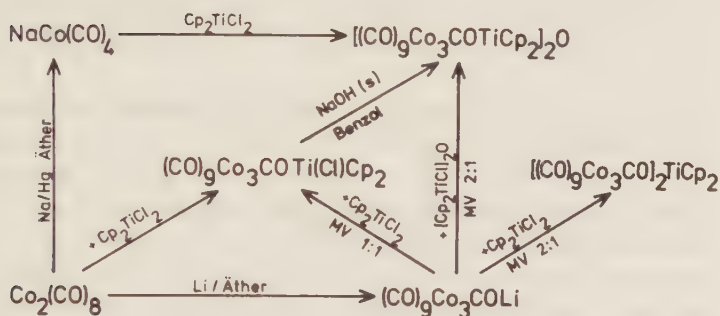


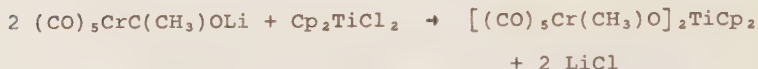
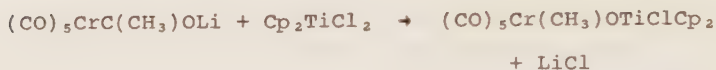
Abb. 9: Reaktions-Schema für die durchgeführten Umsetzungen von Kobaltcarbonyl-Verbindungen mit Cp_2TiCl_2

Bei Betrachtung der Darstellung der Cluster-Komplexe durch Einsatz von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ vom Standpunkt der Ti-, Zr- und Hf-Chemie, bieten sich zwei ähnliche Reaktionen zum Vergleich an.

Eine Parallele stellt die Verwendung von Lithiumorganischen Verbindungen zur Darstellung von σ -Organyl-Verbindungen der IV B-Metalle dar ^{200,201, 256,257,270}.

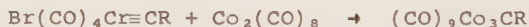


Ein weiterer Vergleich ist möglich mit einer von FISCHER und FONTANA¹³⁰ untersuchten Umsetzung:



Entsprechend wurde $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{X})\text{OTiClCp}_2$ mit $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5 dargestellt²⁵⁵.

Die Analogie der Reaktionen von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)\text{OLi}$ veranschaulicht auch den ähnlichen Charakter der Methylidyn- und Carben-Kohlenstoffatome. Die enge Verwandtschaft zwischen Carbin- und Methylidyn-Liganden haben FISCHER und DÄWERITZ¹²⁹ bewiesen durch die gelungene Uebertragung von Carbin-Liganden von Chrom auf Kobalt, die unter Methylidyntrikobalt-Clusterbildung verläuft:



Außer den erwähnten Chrom- und den hier erstmals beschriebenen Kobalt-Verbindungen sind bisher keine Komplexe vom Typ Cp_2MClOR bzw. $\text{Cp}_2\text{M}(\text{OR})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) bekannt, deren Reste R Uebergangsmetalle enthalten.

2.1.2. Eigenschaften

2.1.2.1. Stabilitäten und Löslichkeiten

Alle dargestellten Verbindungen sind luftempfindlich. Während sich die pulverisierten Substanzen an der Luft innerhalb weniger Sekunden zu zersetzen beginnen, sind sie in grobkristalliner Form bis zu ca. 1 Minute ohne nennenswerte Zersetzung an der Luft zu handhaben.

Einen Eindruck von der thermischen Stabilität der festen Komplexe gibt Tab. 5. Die in ihr enthaltenen Zersetzungstemperaturen stellen, wegen der geringen Genauigkeit der Bestimmungsmethode aufgrund der dunklen Farbe der Substanzen, nur Orientierungswerte dar. Verglichen mit den binären Kobaltcarbonylen weisen die beschriebenen Oxymethyldytrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen eine hohe thermische Stabilität auf. Sie entspricht derjenigen anderer $(CO)_9Co_3CY$ -Komplexe, die je nach apikalem Substituenten Y gewöhnlich bis zu 100-180°C stabil sind²⁸⁸. Die große thermische Stabilität der Ausgangsverbindungen Cp_2MCl_2 wird von den Cluster-Verbindungen nicht erreicht.

Verbindungstyp	Schmelzpunkte (Fp) bzw. Zersetzungstemperaturen (Z)/°C		
	M = Ti	M = Zr	M = Hf
$(CO)_9Co_3COMClCp_2$	Fp:134	Fp:138-141	Fp:139-142
$[(CO)_9Co_3CO]_2MCp_2$	Z.:158-160	Z.:145	Z.:145
$[(CO)_9Co_3COMCp_2]_2O$	Z.:165	Z.:160-164	Z.:156-160
$[(CO)_9Co_3CO]_2MCpCo(CO)_4$	Z.:125	-	-

Tab. 5: Schmelzpunkte bzw. Zersetzungstemperaturen der dargestellten Verbindungen

Die Löslichkeit der Substanzen in aromatischen Lösungsmitteln ist relativ gering. In aliphatischen Lösungsmitteln sind sie fast unlöslich. Selbst sehr verdünnte Lösungen sind allerdings noch intensiv rot gefärbt.

Die Löslichkeit in den genannten unpolaren Lösungsmitteln nimmt in der Reihe $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$, $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ zu und ist jeweils für $\text{M} = \text{Zr}$, Hf etwas größer als für $\text{M} = \text{Ti}$.

2.1.2.2. IR-Spektren

2.1.2.2.1. Feststoff-Spektren

Die Feststoff-IR-Spektren der dargestellten Verbindungen zeigen die Abbildungen 10 bis 13. Der Bereich $3500-1350\text{ cm}^{-1}$ wurde mit Poly(chlortrifluor-äthylen)-öl- * und der Bereich $1350-250\text{ cm}^{-1}$ mit Nujol-Verreibungen registriert. Wegen der dunklen Farbe der Komplexe konnten keine Raman-Spektren aufgenommen werden.

Entsprechend der chemischen Verwandtschaft der Verbindungen unterscheiden sich ihre IR-Spektren nur wenig.

In allen Spektren sind für Cp-Ringe charakteristische Banden zu finden ^{8,112,134,221}: bei $3100-3120\text{ cm}^{-1}$ die symmetrische C-H-Valenzschwingungsbande; bei $1445-1455$ die symmetrische C-C-Valenzschwingungsbande; bei ca. 1130 cm^{-1} eine der symmetrischen Ring-Dehnungsschwingung zuzuordnende Bande; bei $1020-1030\text{ cm}^{-1}$ die Bande der asymmetrischen C-H-Deformationsschwingung innerhalb der Ringebene; Banden der asymmetrischen C-H-Deformationsschwingung außerhalb der Ringebene bei ca. 1010 cm^{-1} und zwischen 840 und 880 cm^{-1} ; bei ca. 820 cm^{-1} die asymmetrische Deformationsschwingungsbande außerhalb der Ringebene.

Unterhalb von 420 cm^{-1} treten Metall-Ring- und Metall-Chlor-Schwingungsbanden auf ^{113,222,263,269}.

* abgekürzt: Polyöl



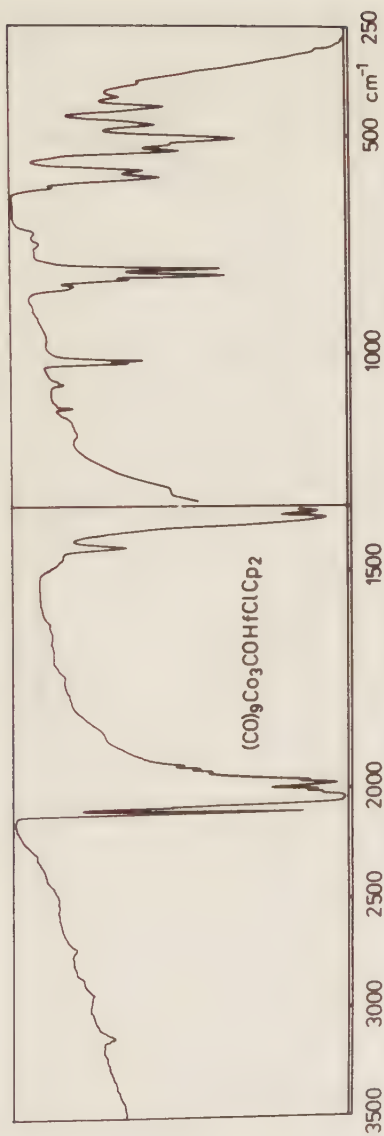
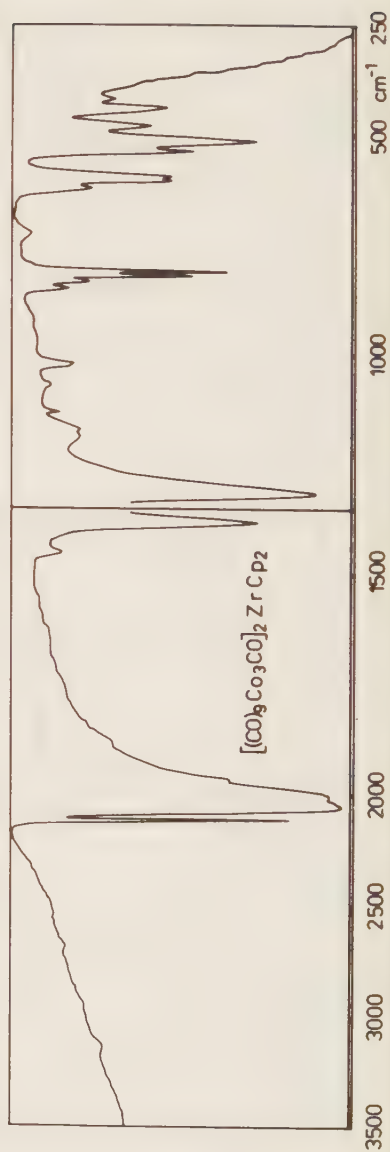
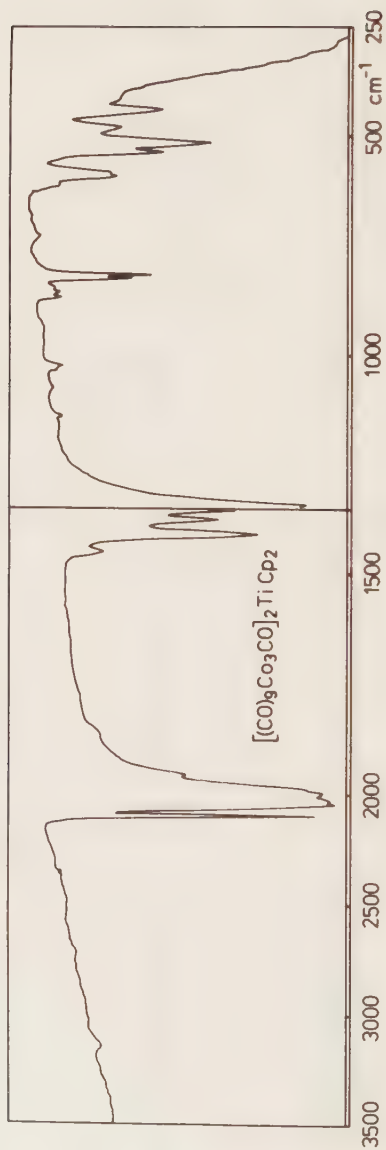


Abb. 10: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$; M = Ti, Zr (oben), M = Hf (unten); Polyöl/Nujol



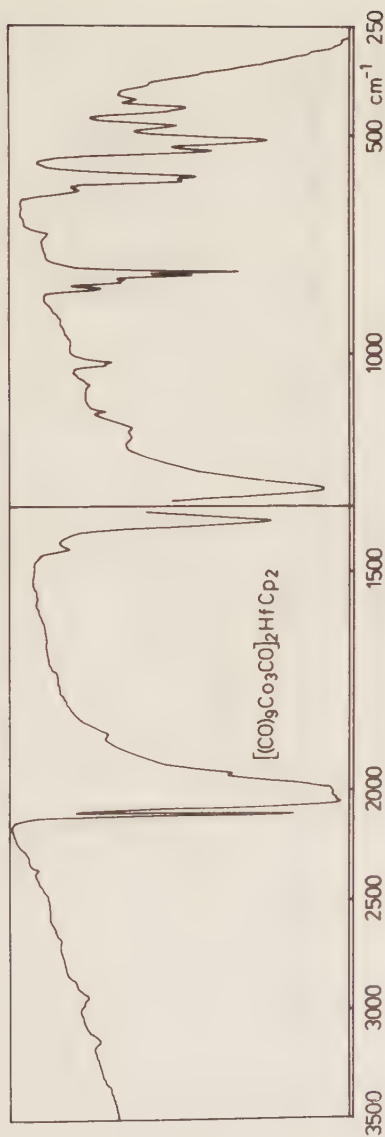
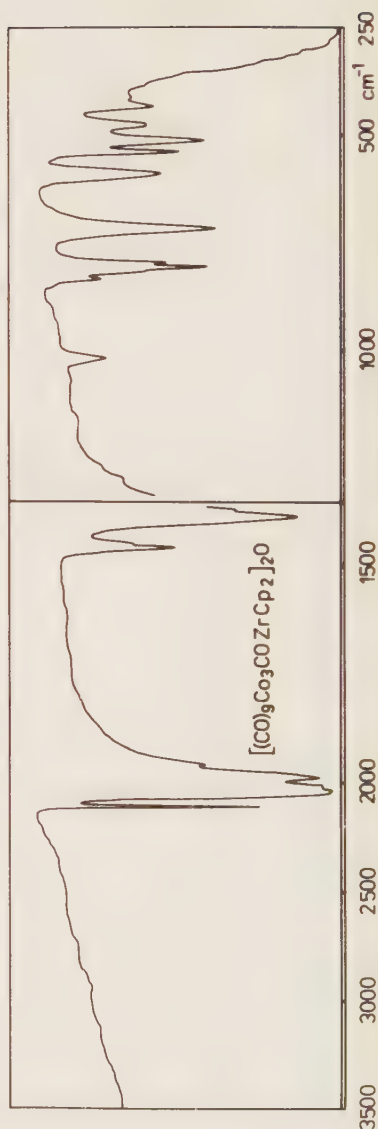
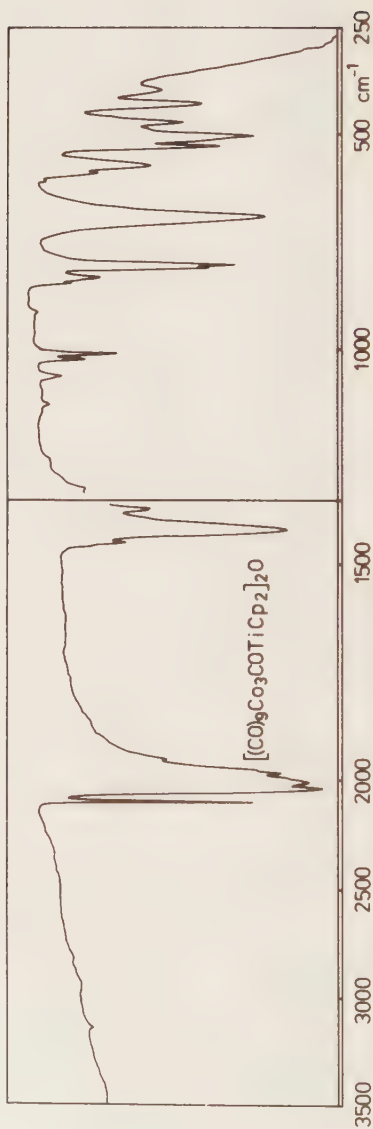


Abb. 11: IR-Spektren von $[(\text{Co})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$; M = Ti, Zr (oben); M = Hf (unten); Polyöl/Nujol



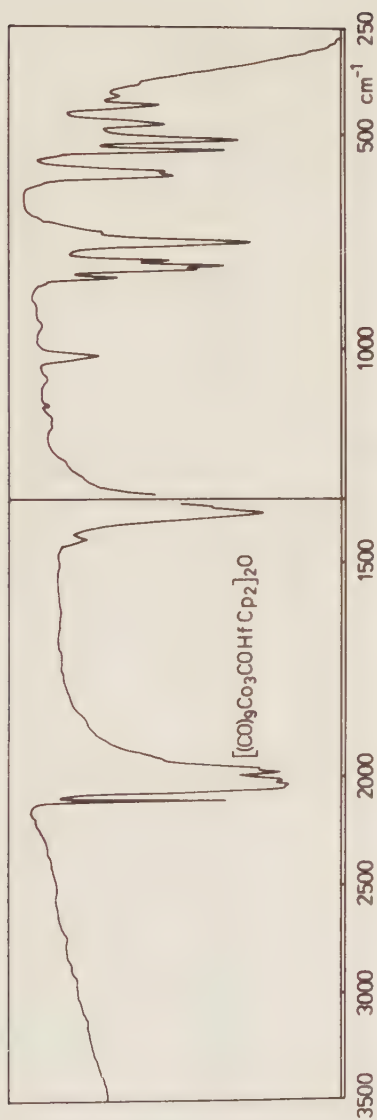


Abb. 12: IR-Spektren von $[(\text{Co})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$; $M = \text{Ti, Zr}$ (oben); $M = \text{Hf}$ (unten); Polyöl/Nujol

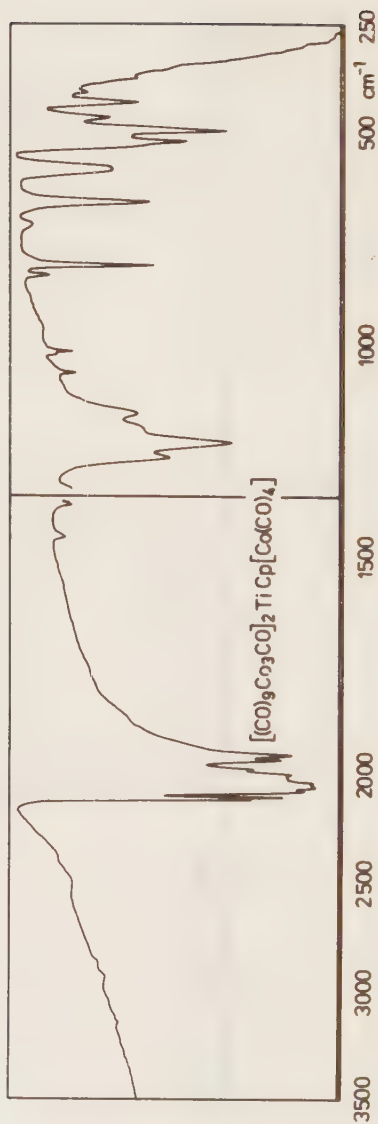


Abb. 13: IR-Spektrum von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$; Polyöl/Nujol

Die CO-Gruppen der Cluster-Reste sind Ursache für die starken Absorptionen zwischen 1950 und 2100 cm^{-1} . Neben der bei höchster Frequenz gelegenen totalsymmetrischen Schwingungsbande, die immer klar abgrenzbar ist, sind bis zu 7 angedeutete Aufspaltungen der Hauptbande zu erkennen. Nur im IR-Spektrum des $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ (Abb. 13) treten zwei weitere Banden bei 1950 und 1962 cm^{-1} auf, und die höchstgelegene CO-Bande ist aufgespalten. Diese komplizierte Bandenstruktur ist auf die Anwesenheit der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe zurückzuführen.

Aus dem ν_{CO} -Bereich der IR-Spektren geht eindeutig hervor, daß alle dargestellten Verbindungen im festen Zustand nur endständige CO-Gruppen besitzen.

Zwischen 650 und 400 cm^{-1} liegen die Banden der Co-C (apikal)- und Co-CO-Streckschwingungen, der C-O-Deformationsschwingungen¹⁰⁹, sowie vermutlich der M-OC(ap)-Streckschwingungen⁵. In allen abgebildeten Spektren erscheint in diesem Bereich ein annähernd identisches Muster von 6 Banden. Nur die Absorption bei ca. 600 cm^{-1} ist in einigen Fällen in 2-3 Teilbanden aufgespalten. Exakte Zuordnungen von Banden im angesprochenen Bereich sind für $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen bisher nicht publiziert worden.

Die größten Unterschiede zwischen den IR-Spektren der einzelnen Verbindungen finden sich im Bereich 1220-1420 cm^{-1} , wie Tab. 6 zeigt. Die in Spalte 1 aufgeführten starken Banden ordnen wir den apikalen C-O-Streckschwingungen zu. Sie liegen, mit Ausnahme des $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$, zwischen 1372 und 1413 cm^{-1} . Bei den doppelt Cluster-substituierten Verbindungen ist eine zweite starke Bande bei um ca. 70 cm^{-1} niedrigerer Frequenz vorhanden (Spalte 3), die durch Kopplungen hervorgerufen wird. Die niederfrequente Schwingung ist der asymmetrisch und die höherfrequente der symmetrisch gekoppelten apikalen CO-Schwingung zuzuordnen.

In den Sauerstoff-verbrückten Komplexen tritt, wie in den nur einen Cluster enthaltenden Verbindungen, nur eine apikale CO-Schwingungsbande auf. Die beiden Cluster sind in ihnen so weit voneinander entfernt, daß keine Kopplungen auftreten.

Im Falle des $[(CO)_2Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$ liegen die beiden Banden bei 1268 und 1233 cm^{-1} und somit enger nebeneinander und bei niedrigerer Frequenz als in den Spektren der übrigen Verbindungen.

Die apikalen CO-Schwingungsfrequenzen der Zr- und Hf-Komplexe eines Strukturtyps sind jeweils fast gleich und liegen um ca. 30 cm^{-1} niedriger als die der entsprechenden Ti-Verbindung.

Aus der Frequenz der Schwingung der zentralen apikalen CO-Gruppe, die höher ist als bei gewöhnlichen organischen Aethern ($1000-1150\text{ cm}^{-1}$), kann generell auf einen erheblichen C-O-Doppelbindungsanteil geschlossen werden.

Die in Spalte 2 (Tab. 6) aufgeführten Banden schwacher bis starker Intensität im engen Wellenzahlenbereich $1358-1374\text{ cm}^{-1}$ sollen versuchsweise der asymmetrischen C-C-Streckschwingung zugeordnet werden, die in den verwandten Verbindungen Cp_2MX_2 ($M = Ti, Zr, Hf$; $X = \text{Halogen}$) ¹¹² bei $1365-1375\text{ cm}^{-1}$ schwach auftritt. In den Raman-Spektren von Cp_2M -Verbindungen ist an dieser Stelle eine mittlere bis starke Bande zu beobachten ⁸.

Das Auftreten einer sehr starken, breiten Bande im Bereich $690-750\text{ cm}^{-1}$ ist für die Verbindungen $[(CO)_2Co_3COMCp_2]_2O$ charakteristisch. Sie ist eindeutig der M-O-M-Schwingung zuzuordnen (s. Tab. 7).

Verbindung	ν/cm^{-1}		
	1	2	3
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$	1401	1364	-
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$	1373	1358	-
$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$	1373	1359	-
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$	1403	1372	1337
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{ZrCp}_2$	1372	-	1307
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCp}_2$	1378	-	1309
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$	1413	1368	-
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrCp}_2]_2\text{O}$	1377	1361	-
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$	1379	1364	-
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$	1268	1374	1233

Tab. 6: IR-Absorptionsbanden der dargestellten Verbindungen im Bereich $1220\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$. Polyöl/Nujol.

Verbindung	$\nu_{\text{M-O-M}}/\text{cm}^{-1}$	Literatur
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$	695	diese Arb.
$(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$	720	141
$(\text{Cp}_2\text{TiBr})_2\text{O}$	730	259
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrCp}_2]_2\text{O}$	713	diese Arb.
$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	750	268
$(\text{Cp}_2\text{ZrBr})_2\text{O}$	755	268
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$	749	diese Arb.
$(\text{Cp}_2\text{HfCl})_2\text{O}$	784	268
$(\text{Cp}_2\text{HfBr})_2\text{O}$	775	53

Tab. 7: M-O-M-Schwingungsfrequenzen der Komplexe $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ und analoger $(\text{Cp}_2\text{MX})_2\text{O}$ -Verbindungen (M = Ti, Zr, Hf). Nujol-Verreibungen

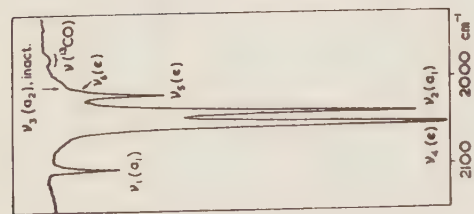
Der Anstieg der Frequenzen in der Reihe Ti, Zr, Hf wird auch bei den $(\text{Cp}_2\text{MCl})_2\text{O}$ -Verbindungen beobachtet und spricht für eine parallele Zunahme der M-O-Bindungsstärke.

2.1.2.2.2. Lösungs-Spektren

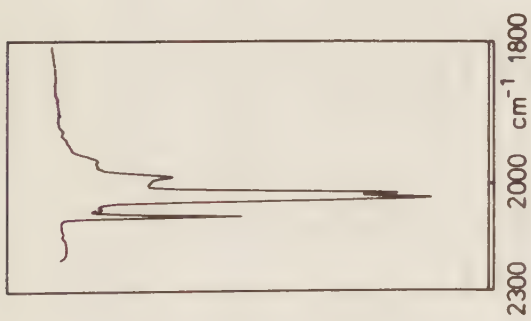
Die Lösungs-IR-Spektren der Komplexe $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ und $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ enthalten im CO-Bereich 5 Banden mit den angenäherten Intensitäten mittel, sehr stark, schwach, sehr schwach, wie bei Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Verbindungen allgemein gefunden wird ^{44,290,291}.

Abb. 14 zeigt das von BOR ⁴⁴ publizierte Spektrum von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CCH}_3$ samt Zuordnungen und zum Vergleich daneben die Spektren von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ und $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$. Die entsprechenden Zr- und Hf-Komplexe liefern völlig analoge Spektren mit nur geringfügigen Abweichungen in der Lage der Banden. Tab. 8 enthält die gefundenen Schwingungsfrequenzen zusammen mit einigen Vergleichswerten aus der Literatur. Sie zeigt, daß die Lage der einzelnen Banden nur sehr wenig von der Natur der apikalen Liganden abhängen.

Die Komplexe $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ zeigen nicht nur bei den apikalen sondern auch bei den endständigen CO-Gruppen Kopplungserscheinungen in den IR-Spektren. Es tritt eine zusätzliche Bande auf. Die erhaltenen Daten sind in Tab. 9 aufgenommen. Ähnliche Verhältnisse liegen beim $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{C}]_2$ vor ⁴⁶, wo sich ebenfalls eine vergrößerte Anzahl von Banden findet.



$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ (Hexan)
nach BOR 44



$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$
(Hexan)



$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$
(CH_2Cl_2)

Abb. 14: Lösungs-IR-Spektren

Verbindung	ν/cm^{-1}					Lösungs- mittel	Literatur
	$\nu_1(a_1)$	$\nu_4(e)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_5(e)$	$\nu(^{13}\text{CO})$		
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$	2093	2040	2029	1991	1970	Hexan	diese Arb.
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$	2105	2046	2037	2001	1981	Hexan	"
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$	2109	2051	2041	2004	1984	Hexan	"
$[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$	2098	2041	2030	1990	1970	CH_2Cl_2	"
$[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COZrCp}_2]_2\text{O}$	2104	2043	2034	1998	1978	CH_2Cl_2	"
$[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$	2106	2045	2034	1998	1977	CH_2Cl_2	"
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C-C}_5\text{H}_{11}(\text{n})$	2130	2060	2042	2010	1975	CCl_4	291
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C-C}_6\text{F}_5$	2108	2068	2050	2025	1990	CCl_4	291
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C-H}$	2106	2057	2042	2023		Hexan	36
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C-Cl}$	2109	2062	2046	2030		Hexan	36
$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{C-CH}_3$	2104,4	2052,0	2038,2	2018,0	1976,5	Hexan	44

Tab. 8: C-O-Schwingungsfrequenzen der Komplexe $(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ und $[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$
(M = Ti, Zr, Hf) und einiger Vergleichsverbindungen.
Zuordnung der Banden nach 44.

Verbindung	ν/cm^{-1}									
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$	2099 (m)	2056 (vs)	2043 (s)	2039 (s)	2000 (m)	1976 (w)				
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{ZrCp}_2$	2104 (m)	2057 (vs)	2043 (vs)	2039 (vs)	2002 (m)	1983 (w)				
$[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCp}_2$	2108 (m)	2058 (vs)	2044 (vs)	2040 (vs)	2005 (m)	1983 (w)				

Tab. 9: C-O-Schwingungsfrequenzen der Komplexe $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ (M = Ti, Zr, Hf)
Lösungsmittel: Hexan

2.1.2.3. ^1H -NMR-Spektren

Eine Zusammenstellung aller ^1H -NMR-spektroskopischen Daten gibt Tab. 10.

Bei den Messungen wurde C_6D_6 als Lösungsmittel verwendet.

Alle 10 dargestellten Verbindungen zeigen in ihren ^1H -NMR-Spektren ein einziges Singulett im Bereich 5,9-6,6 ppm, das von den jeweils als völlig äquivalent anzusehenden Cyclopentadienylprotonen herrührt ²⁸⁶. Bemerkenswert ist, daß bei gegebenem Verbindungstyp die Natur des Metalls M nur einen am Rande der Meßgenauigkeit liegenden sehr geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung hat.

Die Betrachtung der ^1H -NMR-Daten der Verbindungsreihe Cp_2TiCl_2 , $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COTiClCp}_2$, $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{TiCp}_2$, $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ läßt erkennen, daß beim sukzessiven Ersatz beider Cl-Atome des Cp_2TiCl_2 durch $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}$ -Gruppen und durch den anschließenden Austausch eines der Cp-Ringe durch den $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Rest das Protonenresonanzsignal immer weiter zu tieferem Feld verschoben wird, von $\delta = 5,98$ über 6,01 und 6,22 nach 6,58 ppm.

Aus diesem Befund könnte eine größere Basizität des $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}$ - gegenüber dem Cl- und des $\text{Co}(\text{CO})_4$ - gegenüber dem Cp-Liganden geschlossen werden.

Derartigen Interpretationen ist aber Skepsis entgegenzubringen. Zum einen nehmen die chemischen Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Protonen in den Verbindungen Cp_2MX_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) in THF als Lösungsmittel in der Reihe $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ ab ¹¹², was einem genau entgegengesetzten Trend entspricht, als er von der Reihenfolge der Elektronegativitäten her zu erwarten wäre. Diese Tatsache und auch Einwände von GLIVICKY und McCOWAN ¹⁴⁴

	Chem. Verschiebung δ /ppm			Lösungs- mittel	Literatur
	M=Ti	M=Zr	M=Hf		
$\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$	6,01	6,05	5,97	C_6D_6	diese Arb.
$\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$	6,22	6,28	6,24	C_6D_6	" "
$\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$	6,08	6,19	6,16	C_6D_6	" "
$\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCpCo}(\text{CO})_4$	6,58	-	-	C_6D_6	" "
Cp_2MCl_2	5,98	5,96	5,98	C_6D_6	" "
"	5,92	-	-	C_6D_6	144
"	-	5,91	-	C_6D_6	148
"	6,57	6,47	6,37	CDCl_3	258
"	6,57	-	-	CDCl_3	237
"	6,59	-	-	CDCl_3	144
"	6,61	6,50	6,46	CHCl_3	268
"	6,55	-	-	THF	144
"	6,58	6,50	-	THF	260
"	6,70	6,62	6,52	THF	112
$\text{Cp}_2\text{MCl})_2\text{O}$	6,03	6,07	6,05	C_6D_6	diese Arb.
"	6,32	6,25	6,30	CHCl_3	268

b. 10: ^1H -NMR-spektroskopische Daten der dargestellten
Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen sowie einige Literatur-
Vergleichswerte

sprechen gegen die Anwendung einfacher Elektronegativitätsbetrachtungen zur Interpretation von chemischen Verschiebungen innerhalb der Cp_2MX_2 -Verbindungsreihe sowie umgekehrt gegen die Ableitung von Basizitäten der Liganden X aus den ^1H -NMR-Daten. Zum anderen sind die ^1H -NMR-spektroskopischen Verhältnisse besonders undurchsichtig im Falle von C_6D_6 als Lösungsmittel. Wie die zum Vergleich aufgeführten Literatur-NMR-Daten in Tab. 10 zeigen, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen beispielsweise für Cp_2TiCl_2 in den Lösungsmitteln CDCl_3 , CHCl_3 oder THF nur geringfügig voneinander, während der Wert in C_6D_6 erheblich abweicht. Entsprechend liegen die ^1H -NMR-Signale für $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ zwischen $\delta = 6,05$ und $6,12$ ppm in den Lösungsmitteln C_6F_6 , CDCl_3 , CD_2Cl_2 , cyclo- C_6H_{12} und Pyridin- d^5 , aber bei $5,80$ ppm in C_6D_6 .³⁴⁹ Es müssen somit beträchtliche Wechselwirkungen zwischen C_6D_6 als Lösungsmittel und Cp_2MX_2 -Molekülen angenommen werden. Dementsprechend konnten einfache Zusammenhänge zwischen chemischen Verschiebungen und Basizitäten der Liganden X bei Cp_2MX_2 -Verbindungen in C_6D_6 nicht aufgefunden werden.^{148,348}

Es bleibt festzustellen, daß die ^1H -NMR-Spektroskopie im Falle der hier beschriebenen Komplexe und des verwendeten Lösungsmittels keine sicheren Aussagen über elektronische Verhältnisse liefern kann.

Zur Identifizierung der Substanzen und zu ihrer Reinheitskontrolle ist die Methode allerdings sehr nützlich.

2.1.2.4. ESCA-Spektren

Von KNECHT¹⁸⁴ sind die Verbindungen $(CO)_2Co_2COMClCp_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$) ESCA-spektroskopisch untersucht worden. Im einzelnen wurden die C 1s-, Cl 2p-, Co 2p_{3/2}-, Ti 2p_{3/2}-, Zr 3d_{5/2}- und Hf 4d_{5/2}-Spektren vermessen.

Die wichtigsten von KNECHT beschriebenen Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

Bei der Röntgenbestrahlung im Ultrahochvakuum während der Messung verlieren die Moleküle einen Teil der endständigen CO-Gruppen.

Durch Kurvenanalyse und -Synthese kann die breite C 1s-Bande in Einzelbanden aufgelöst werden, die den CO-, Cp- und apikalen Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Von den vorhandenen C-Atomen besitzt das apikale C-Atom jeweils die positivste Ladung. (Dieses Ergebnis stimmt mit ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen an $(CO)_2Co_2CY$ -Komplexen^{7,289} überein, bei denen die Signale der apikalen C-Atome im Bereich sehr niedriger Feldstärken zwischen 230 und 310 ppm gefunden werden.)

Die Kobaltatome haben in allen drei Verbindungen die gleiche Ladung. Die daraus abgeleitete Oxidationsstufe von ca. +2,5 weicht erheblich von der formal zu errechnenden Oxidationsstufe 0 ab.

Die Bindungsenergien der Cl 3p-Elektronen steigt in der Reihe der Verbindungen mit $M = Ti, Zr, Hf$ von 198,8 eV über 199,2 eV auf 199,3 eV. Diese Sequenz, die derjenigen entgegengesetzt ist, die aus der Reihenfolge der Elektro-negativitäten zu erwarten wäre, wird mit einer verstärkten Cl-M-Rückbindung für den Fall $M = Ti$ erklärt.

2.1.2.5. Massenspektren

Alle Versuche, von den Verbindungen $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COMClCp}_2$, $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) und $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ aussagefähige Massenspektren zu erhalten, schlugen fehl. In keinem Fall wurde der Molekülpeak oder die zu erwartende CO-Abbaureihe gefunden. In einigen Spektren konnten Produkte von Umlagerungs- und Abbaureaktionen identifiziert werden. So ließ zum Beispiel das unter Verwendung einer Felddesorptions-Ionenquelle aufgenommene Massenspektrum von $[(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ nur die Peaks erkennen, welche für die Verbindungen Cp_2Co und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ charakteristisch sind.

2.1.3. Molekülstrukturen

2.1.3.1. Allgemeines zu den Molekülstrukturen

Dieser Abschnitt enthält die Beschreibung und Diskussion der Molekülstrukturen von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$), $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ aufgrund der Röntgenstrukturdaten von BATZEL und BOESE sowie Vergleiche mit ähnlichen Strukturen aus der Literatur. Ferner ist ein Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) angegeben.

Die Kristalldaten und die Tabellen mit den einzelnen Bindungslängen und -winkeln, welche von BATZEL und BOESE erhalten wurden, sind in Abschnitt 5 wiedergegeben.

Die Strukturbilder für den Verbindungstyp $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ zeigen die Abbildungen 15 ($\text{M} = \text{Ti}$) und 16 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$). Die Hf-Verbindung ist wegen ihres analogen Aufbaus nicht gesondert abgebildet.

Die Struktur von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCp}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) geht aus Abb. 17 und die von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ aus Abb. 18 hervor.

Neben Cp_4M (s. Tab. 12-14) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$ ²⁰ stellt $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ die dritte vollständig röntgenstrukturmäßig untersuchte Serie von Organometallverbindungen der IV B-Elemente $\text{M} = \text{Titan, Zirkonium und Hafnium}$ dar.

In Tab. 11 sind die Mittelwerte der wichtigsten Bindungslängen und einige Winkel zusammengefaßt.

Allen 6 hier beschriebenen Molekülen ist gemeinsam, daß die in ihnen enthaltenen IV B-Metallatome annähernd tetraedrisch von 4 Liganden umgeben sind. Unter besonderer Betrachtung der in allen Molekülen vorhandenen Liganden werden die Strukturen im folgenden Abschnitt im Vergleich miteinander besprochen.

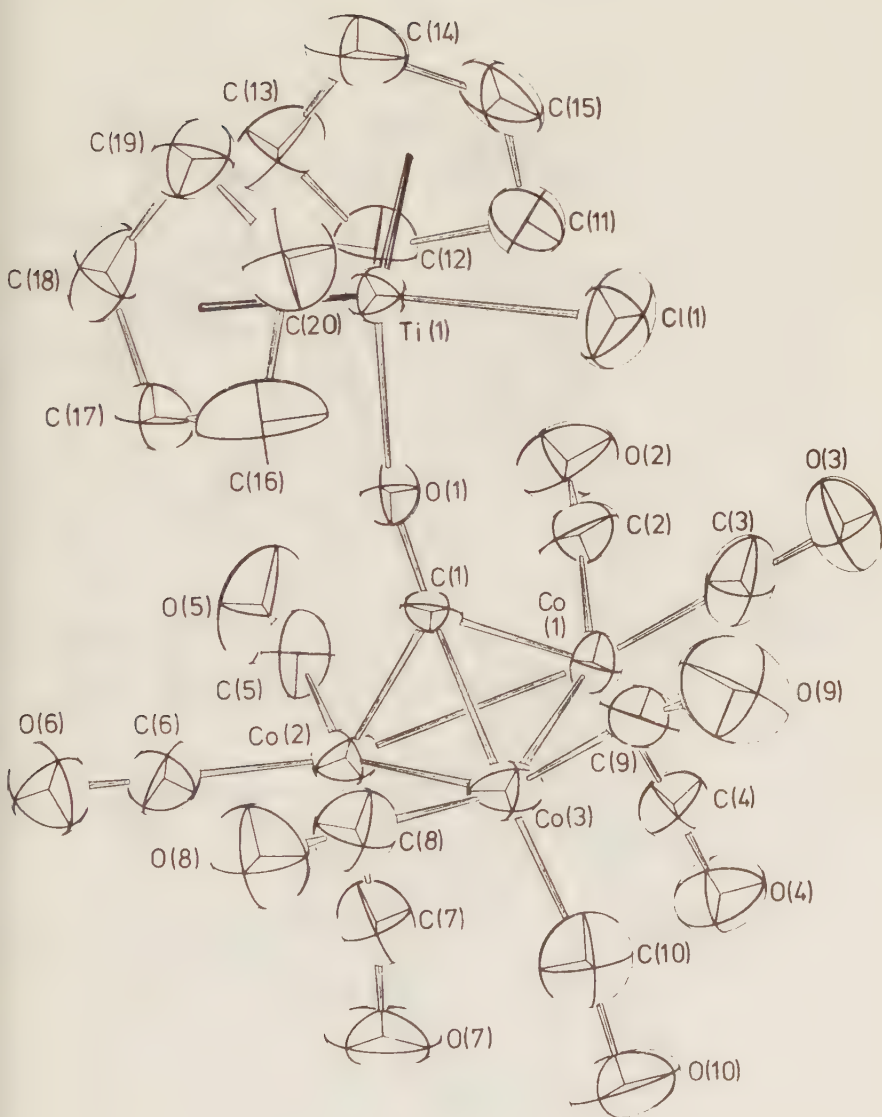


Abb. 15: Struktur von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{OTiClCp}_2$

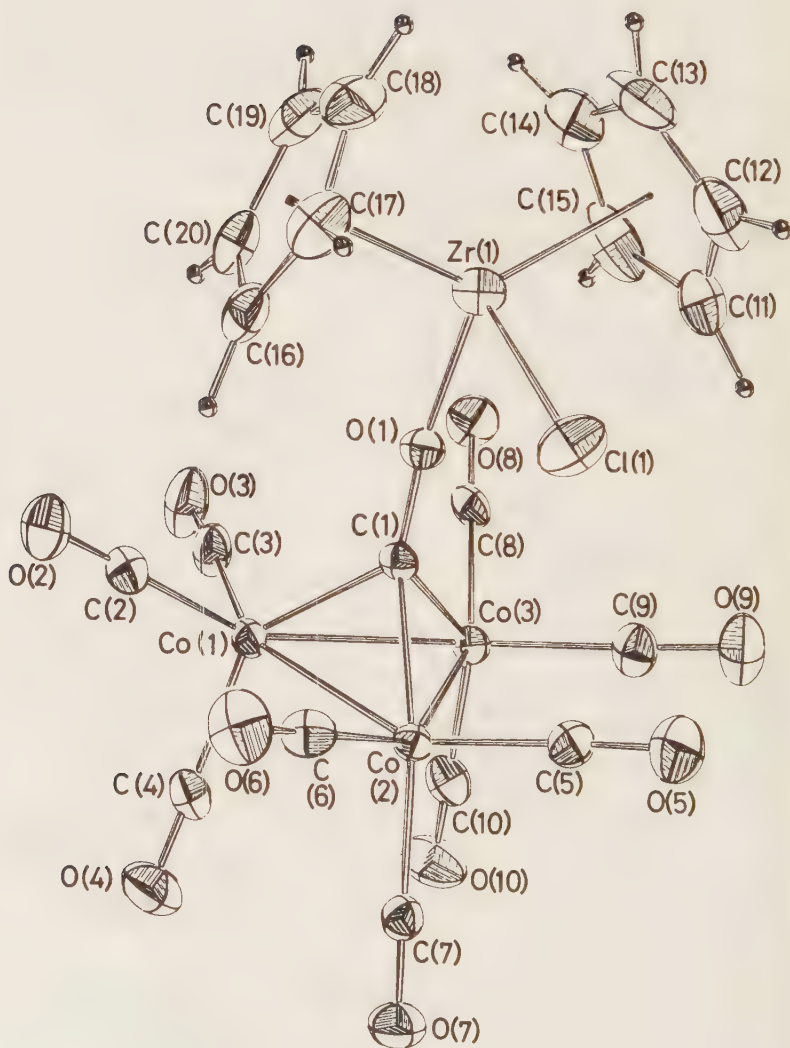


Abb. 16: Struktur von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$)

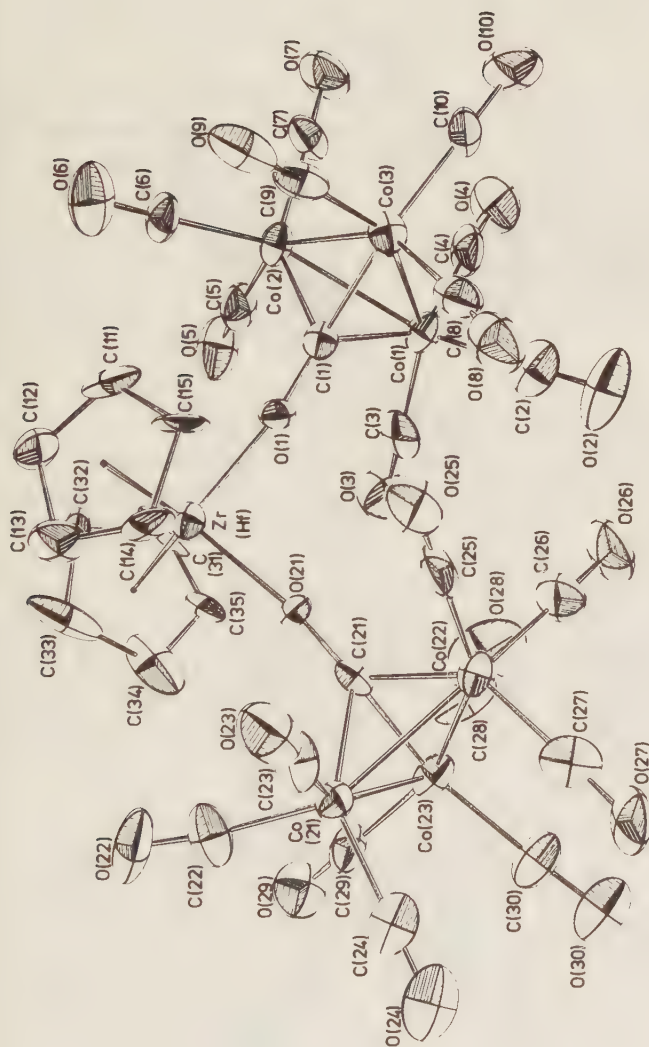


Abb. 17: Struktur von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$)

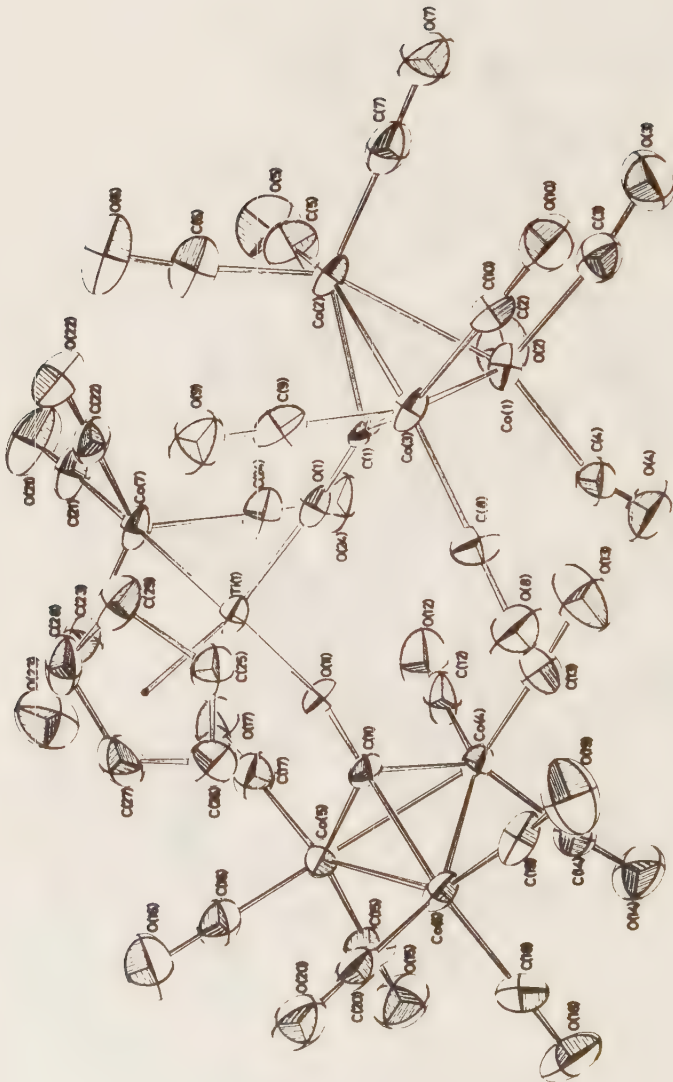


Abb. 18: Struktur von $[(\text{Co}), \text{Co}_3\text{Co}]_4$

2.1.3.2. Einzelheiten der Molekülstrukturen

Die Mittelwerte der C-C-Atomabstände der Cyclopentadienylringe liegen zwischen 1,37 und 1,42 Å * (s. Tab. 11). Dies ist genau der Bereich, in dem derartige C-C-Abstände gewöhnlich gefunden werden (s. Tab. 12 bis 14).

Die häufig anzutreffenden großen Differenzen einzelner C-C-Bindungen in π -Cp-Ringen sind auch hier zu beobachten, zum Beispiel schwanken die Werte für das $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ zwischen 1,28 und 1,53 Å. Es gilt allerdings heute als relativ sicher, daß diesen Abweichungen keine tatsächlich unsymmetrischen π -Cp-Ringe in den Molekülen entsprechen. Vielmehr wird angenommen, daß es sich um Artefakte handelt, die durch Molekülschwingungen mitbedingt sind ^{254, 357}.

Die Mittelwerte der M-C-Bindungslängen stimmen ebenfalls sehr gut mit den Literaturwerten überein. Die Differenz der mittleren M-C-Bindungslänge für M = Ti und für M = Zr oder Hf entspricht mit 0,12 dem Unterschied der kovalenten Radien zwischen Ti und Zr oder Hf.

Die in $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ gefundenen M-Cl-Abstände von 2,336, 2,441 und 2,413 Å sind nahezu identisch mit den Werten für $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{MCl}_2$ mit 2,368, 2,441 und 2,423 Å (jeweils in der Reihe M = Ti, Zr, Hf). DAVIS und BERNAL ¹⁰¹ geben weitere Ti-Cl-Vergleichswerte an.

* Ausnahme: 1,49 Å im $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{HfClCp}_2$. Dieser hohe Wert ist vermutlich auf Mängel in der Verfeinerung und das Fehlen einer Absorptionskorrektur zurückzuführen und entspricht nicht den tatsächlich vorliegenden Bindungslängen.

	Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/Grad					
	$(\text{CO})_3\text{CoMClCp}_2$			$[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$		$[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$
	M=Ti	M=Zr	M=Hf	M=Zr	M=Hf	
C-C (Cp)	1,41	1,38	1,49	1,37	1,37	1,42
M-C (Cp)	2,39	2,50	2,53	2,48	2,50	2,38
M-Cl	2,336	2,441	2,413	-	-	-
M-O	1,94	2,04	1,97	2,01	1,98	1,83
C(ap)-O	1,22	1,28	1,32	1,28	1,34	1,31
M-O + C(ap)-O	3,16	3,32	3,29	3,29	3,32	3,14
Co-C(ap)	1,96	1,93	1,94	1,93	1,92	1,92
Co-Co	2,477	2,486	2,487	2,480	2,490	2,475
Co-CO	1,78	1,80	1,82	1,79	1,79	1,78
C-O	1,14	1,13	1,12	1,12	1,13	1,14
C(ap)-O-M	164,7	165,5	165,7	171,2	171,2	165,6
Cp-M-Cp	132,0	130,3	128,5	129,3	129,5	-
O-M-O	-	-	-	96,1	96,1	105,0
O-M-Cl	92,0	93,8	94,8	-	-	-

Tab. 11: Mittelwerte wichtiger Bindungslängen und -winkel in den beschriebenen Komplexen

Verbindung	Bindungslängen (Mittelwerte)/Å			Winkel Cp-Ti-Cp	Literatur
	C-C(Cp)	Ti-C(Cp)	Ti-Cl		
Cp_4Ti	1,36	2,380	-	129,9	64
Cp_2TiPh_2	1,34	2,31	-	136	186
$\text{Cp}_2\text{TiC}_4\text{Ph}_4$	1,41	2,386	-	134,8	19
Cp_2TiS_5	?	2,38	-	132,6	235
$\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{C}_2\text{H}_2$	1,40	2,38	-	130,9	196
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	?	2,39	-	132,4	236
$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{TiCl}_2$	1,40	2,38	2,368	132,6	101
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCS})_2$	1,37	2,36	-	133,7	336
Cp_2TiCl_2	1,37	2,37	2,364	131,0	84
$(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$	1,35	2,31	2,239	-	324

Tab. 12: Bindungslängen und -winkel in Titan-cyclopentadienylverbindungen

Verbindung	Bindungslängen (Mittelwerte)/Å			Winkel Cp-Zr-Cp	Literatur
	C-C(Cp)	Zr-C(Cp)	Zr-Cl		
Cp_4Zr	1,45	2,64	-	116 117 119	194
$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{ZrCl}_2$	1,40	2,49	2,441	129,5	267
$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{SiPh}_3$	1,38	2,49	2,430	130,5	234
$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	1,39	2,51	2,452	124,7 132,0	83
Cp_2ZrF_2	1,37	2,50	-	126,3	61
Cp_2ZrCl_2	1,41	2,50	2,44	127,0	254
Cp_2ZrJ_2	1,35	2,48	-	126,3	61

Tab. 13: Bindungslängen und -winkel in Zirkonium-Cyclopentadienylverbindungen

Verbindung	Bindungslängen (Mittelwerte)/Å			Winkel Cp-Hf-Cp	Literatur
	C-C(Cp)	Hf-C(Cp)	Hf-Cl		
Cp_4Hf	1,41	2,50	-	130	195
$\text{Cp}_2\text{HfC}_4\text{Ph}_4$	?	2,49	-	134	19
$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	1,38	2,505	-	132,1	135
$(\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{CH}_3)_2)_2\text{O}$	1,38	2,513	-	128,5	135
$\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4\text{HfCl}_2$	1,40	2,482	2,423	129,5	266

Tab. 14: Bindungslängen und -winkel in Hafnium-Cyclopentadienylverbindungen

Verbindung	Bindungslängen (Mittelwerte)/Å				Literatur
	C(ap)-O-	Co-C(ap)	Co-CO	-C=O	
(CO) ₃ CoCH ₃	-	1,90	1,80	1,10	316
(CO) ₃ CoC(C ₂ H) ₂ Co ₂ (CO) ₆	-	1,92	1,76	1,17	104
[(CO) ₃ Co ₃ C] ₂	-	1,96	1,79	1,14	57,58
[(CO) ₃ Co ₃ CC ₂ Co ₂ (CO) ₆ C ₂ CCo ₃ (CO) ₉ • 1/2 C ₆ H ₆	-	1,93	1,79	1,15	292
[(CO) ₃ Co ₃ C] ₂ C ₂	-	1,92	1,79	1,13	105
[(CO) ₃ Co ₃ C] ₂ CO	-	1,89	1,82	1,11	10
(CO) ₃ Co ₃ COBH ₂ N(C ₂ H ₅) ₃	1,28	1,92	1,79	1,13	181
(CO) ₃ Co ₃ COBCL ₂ N(C ₂ H ₅) ₃	1,33	1,89	1,74	1,16	25
(CO) ₃ Co ₃ COBBr ₂ N(C ₂ H ₅) ₃	1,31	1,93	1,73	1,17	24
(CO) ₃ Co ₃ COC(O)CH ₃	1,37	1,89	1,80	1,13	26

Tab. 15: Bindungslängen in (CO)₃Co₃CO-Verbindungen

Sämtliche Methylidyntrikobaltcluster-Reste in den untersuchten Komplexen sind identisch aufgebaut, mit nur sehr kleinen Unterschieden in den vergleichbaren Bindungslängen. Die Co_3C -Cluster entsprechen in den Abmessungen den bisher untersuchten (s. Tab. 15). Die maximalen Abweichungen der einzelnen gefundenen Co-C- und Co-C(ap)-Abstände voneinander sind mit 0,015 und 0,04 Å besonders niedrig.

Die CO-Gruppen sind alle endständig. Jeweils drei von ihnen stehen fast senkrecht auf der durch die Kobaltatome gebildeten Ebene und nehmen somit axiale Positionen ein; die übrigen sechs sind äquatorial. Die C-O-Bindungslängen von 1,12-1,14 Å und die Co-CO-Abstände von 1,78-1,82 Å bieten keine Ungewöhnlichkeiten.

Variationen der Atomabstände sind bei den zentralen apikalen CO-Gruppierungen festzustellen. Die C(ap)-O-Bindungslänge ist im $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ mit 1,22 Å ungewöhnlich kurz. In den einfach und doppelt Cluster-substituierten Zr- und Hf-Verbindungen beträgt sie 1,28 und 1,32 bzw. 1,34 Å, was in den Bereich der in Tab. 15 angegebenen Vergleichswerte hineinfällt.

Eine gewisse Korrelation besteht zwischen diesen Bindungslängen und den entsprechenden IR-Schwingungsfrequenzen. Dem kurzen C(ap)-O-Abstand in der Titan-Verbindung entspricht eine hohe Frequenz von 1401 cm^{-1} . Der Unterschied in den C(ap)-O-Abständen der Zr- und Hf-Komplexe macht sich IR-spektroskopisch allerdings nicht bemerkbar; in beiden Fällen beträgt die C-O-Frequenz 1373 cm^{-1} .

Ein Zusammenhang besteht zwischen den C(ap)-O- und den M-O-Bindungslängen: ihre Summe ist, bei gegebenem M, bemerkenswert konstant. Die beiden Titan-Verbindungen unterscheiden sich in den C(ap)-O- Abständen um 0,09 Å,

in der Summe der C(ap)-O- und M-O-Abstände aber nur um 0,02 Å. Die entsprechende Summe für die vier Zr- und Hf-Komplexe liegt im Mittel bei 3,31 Å und für die beiden Ti-Verbindungen im Mittel bei 3,15 Å. Die Differenz dieser beiden Werte beträgt 0,16 Å, was nahe bei dem Unterschied der kovalenten Radien zwischen Titan und Zr/Hf von ca. 0,12 Å liegt.

Insgesamt beweisen die Röntgenstrukturdaten einen erheblichen Doppelbindungsanteil der apikalen C-O-Bindungen in den betrachteten (CO)₃Co₃CO-Komplexen.

Die gefundenen M-O-Abstände sind etwas länger als in verwandten Verbindungen mit M-O-M-Gruppierungen: 1,80 Å in [(C₆H₅CH₂)₃Ti]₂O³⁰⁹, 1,78 Å in (CpTiCl₂)₂O³²⁴, 1,94 Å in (Cp₂ZrCl)₂O⁸³ und 1,94 Å in (Cp₂HfCH₃)₂O¹³⁵.

Die Cp-M-Cp-Winkel in den (CO)₃Co₃COMClCp₂-Molekülen nehmen in der Reihenfolge Ti, Zr, Hf ab. Dies korreliert mit der gleichsinnigen Zunahme der M-Cp-Abstände, die zu einer Verringerung der Abstoßung der Ring-Wasserstoffatome führt. Einleuchtend ist, daß mit der Abnahme der Cp-M-Cp-Winkel eine Zunahme der O-M-Cl-Winkel einhergeht.

Die Winkel am verbrückenden O-Atom sind in den (CO)₃Co₃COMClCp₂-Komplexen recht konstant und betragen im Mittel 165,3°. In den [(CO)₃Co₃CO]₂MCp₂-Verbindungen sind sie beachtenswerterweise um ca. 6° größer. Diese Tatsache ist durch die starke gegenseitige Behinderung der (CO)₃Co₃C-Gruppen erklärlich, die durch eine Aufweitung der C(ap)-O-Bindung verringert wird.

Aus den Winkeln am Titan-Atom im [(CO)₃Co₃CO]₂TiCpCo(CO)₄ läßt sich eindeutig ablesen, daß eine Co(CO)₄-Gruppe erheblich weniger Platz beansprucht als ein Cp-Ring. Mit 118,5° ist der Co-Ti-Cp-Winkel um ca. 10° kleiner als der entsprechende Cp-M-Cp-Winkel in den ebenfalls zwei Cluster-Gruppen

enthaltenden Zr- und Hf-Verbindungen. Konsequenterweise ist der O-M-O-Winkel im Titan-Komplex dann auch um ca. 9° größer als in den Zr- und Hf-Verbindungen. Dies hat eine geringere gegenseitige Behinderung der Cluster-Gruppen im Titan-Komplex zur Folge, was sich wiederum in einem "normalen" C(ap)-O-M-Winkel von 165,5° ausdrückt.

Die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe im $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Co}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ bietet in den Co-C- und C-O-Abständen keine Besonderheiten.

Für die Länge der kovalenten Co-Ti-Bindung von 2,614 Å fehlt ein Vergleich, da eine solche Bindung bisher nicht bekannt war.

2.1.3.3. Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CoMCP}_2]_2\text{O}$ (M = Ti, Zr, Hf)

Abb. 19 zeigt einen Strukturvorschlag für $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CoMCP}_2]_2\text{O}$. Es wurde weitgehende Ähnlichkeit mit den oben beschriebenen verwandten Verbindungen und das Vorliegen nur eines Strukturtyps für alle drei Verbindungen angenommen.

Die zu vermutende große gegenseitige sterische Behinderung der Liganden könnte die Ausbildung einer linearen M-O-M-Gruppe, wie sie gezeichnet wurde, mitbewirken. Die Literatur liefert keine eindeutige Stütze für die Linearitätsannahme. Bisher sind erst vier O-verbrückte vierfach-koordinierte Organo-IV B-Metall-Verbindungen durch Röntgenstrukturanalysen untersucht worden. In den beiden Titan-Verbindungen $(\text{CpTiCl}_2)_2\text{O}$ ^{87,9,324} und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ti}]_2\text{O}$ ³⁰⁹ liegen lineare Ti-O-Ti-Anordnungen vor. Im $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ ⁸³ und $(\text{Cp}_2\text{HfCH}_3)_2\text{O}$ ¹³⁵ sind M-O-Bindungswinkel von 168,9° bzw. 173,9° gefunden worden.

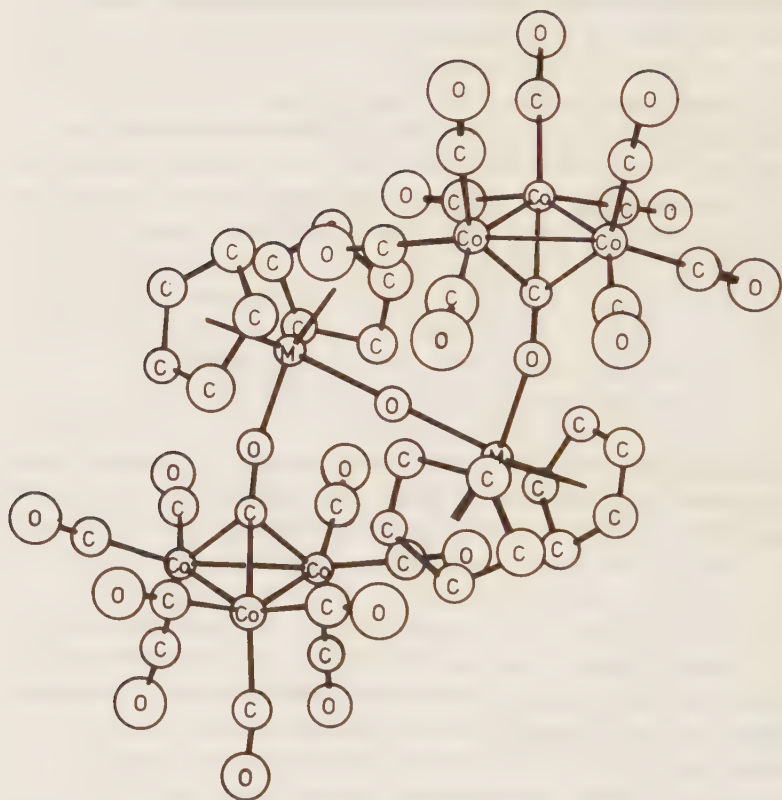


Abb. 19: Strukturvorschlag für $[(CO)_9Co_3COMCp_2]_2O$
(M = Ti, Zr, Hf)

2.2. Eine Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl- Verbindung von Uran, $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$

2.2.1. Darstellung

Die bei den Elementen Ti, Zr und Hf erprobte Methode zur Gewinnung von Cyclopentadienylmetall-oxymethylidyntrikobaltnonacarbonylverbindungen konnte auch beim Uran mit Erfolg eingesetzt werden.

Durch Reaktion von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ mit Cp_3UCl in Toluol bei Raumtemperatur gelang die Darstellung von paramagnetischem $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ in 65 %iger Ausbeute. Durch IR- und ^1H -NMR-Spektren, magnetische Suszeptibilitätsmessungen sowie durch Molekulargewichtsbestimmungen und Elementaranalysen konnte die Substanz charakterisiert werden. Abb. 20 zeigt einen Strukturvorschlag. Der Versuch einer Röntgenstrukturanalyse durch R. BOESE blieb bisher ohne endgültiges Ergebnis, da die für Uran-organische Verbindungen benötigten Rechenprogramme nicht zur Verfügung standen.

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ darf als erste eindeutig charakterisierte metallorganische Verbindung gelten, die Uran neben Kobalt im Molekül enthält. Von SIENEL³⁰⁰ sind lediglich Hinweise auf eine mögliche Existenz von $\text{U}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ erhalten worden.

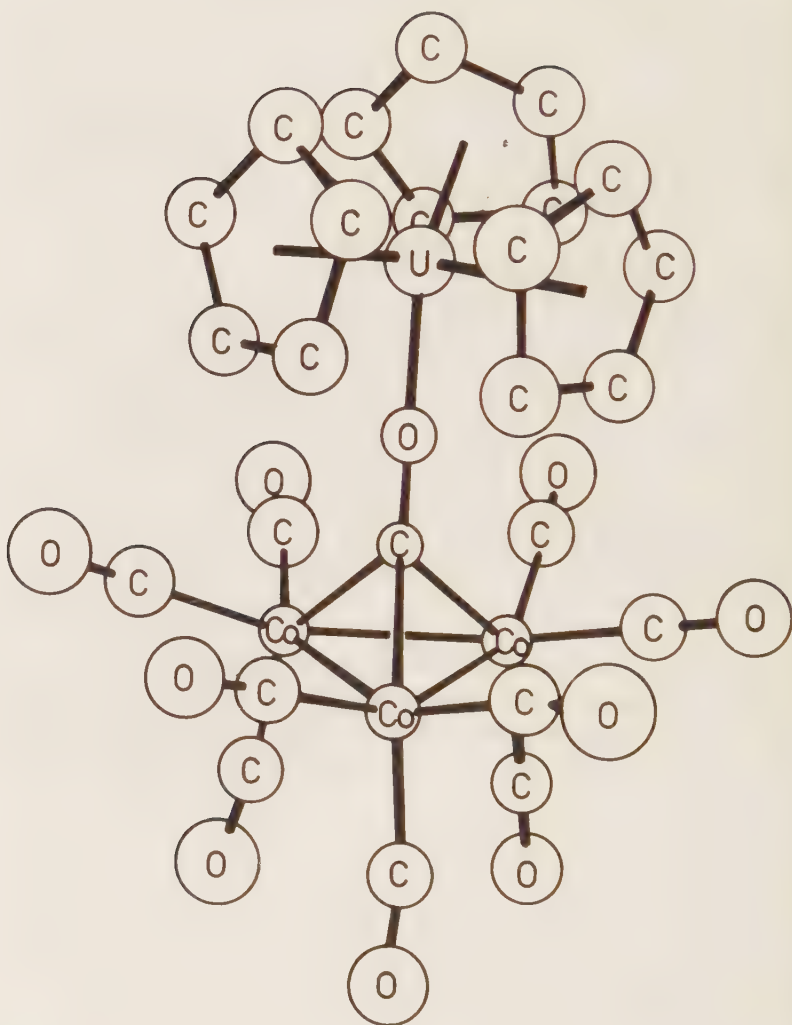


Abb. 20: Strukturvorschlag für $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$

2.2.2. Eigenschaften

Das luftempfindliche $(CO)_3Co_3COUCp_3$ löst sich in aromatischen Lösungsmitteln nur wenig. Im abgeschmolzenen Röhrchen ist erst ab $170^\circ C$ deutliche Zersetzung festzustellen.

Das IR-Spektrum des Feststoffs zeigt Abb. 21. Es sind, wie in Abschnitt 2.1.2.2.1. für die Ti-, Zr- und Hf-Verbindungen beschrieben, die charakteristischen Banden der Cyclopentadienylgruppen und des Oxymethylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Rests vorhanden.

Das 1H -NMR-Spektrum der Substanz in C_6D_6 besteht aus einem scharfen Singulett bei $\delta = -3,32$ ppm relativ zu internem TMS.

Das Protonensignal des Cp_3UCl fanden wir unter den gleichen Bedingungen bei $\delta = -3,28$ ppm. v. AMMON et al.¹⁵ geben für dieselbe Verbindung in C_6D_6 ein 1H -NMR-Signal an, das gegenüber dem diamagnetischen Standard Cp_3ThCl um $9,56$ ppm zu höherem Feld verschoben sei. Unter Verwendung des Wertes $\delta = 6,20$ ppm für Cp_3ThCl in C_6H_6 gegenüber internem TMS³²¹ errechnet sich daraus $\delta = -3,36$ ppm (relativ zu TMS) für das von v. AMMON et al. vermessene Cp_3UCl .

Die Uebereinstimmung zwischen diesem umgerechneten Literaturwert und der gemessenen Verschiebung von $\delta = -3,28$ ppm ist sehr zufriedenstellend. Die Angabe von MARKS et al.²¹⁸ einer Hochfeldverschiebung von $9,6$ ppm relativ zum Lösungsmittel Benzol, entsprechend $\tau = 12,4$ ppm (d.h. $\delta = -2,4$ ppm), kann wohl als irrtümlich angesehen werden.

Es bleibt festzustellen, daß der $(CO)_3Co_3CO$ -Ligand auf die Cp-Protonen im Cp_3U -Rest denselben Einfluß hat wie der Cl-Ligand.

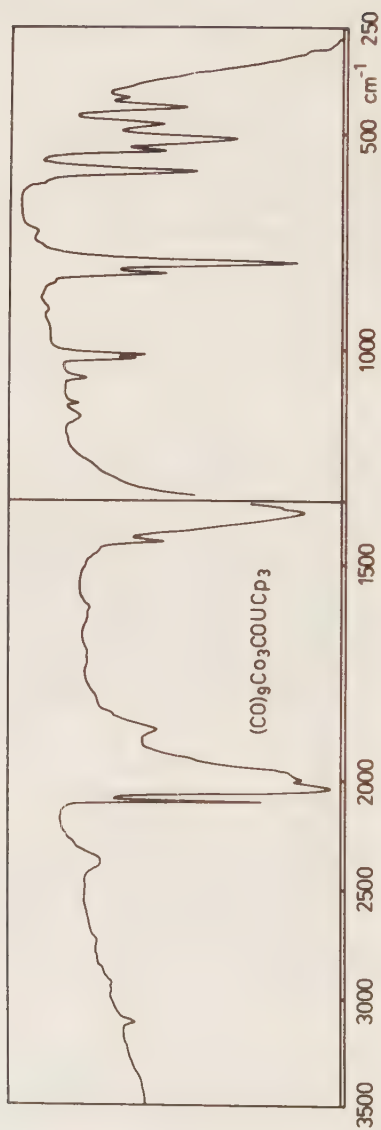


Abb. 21: IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$
Polyöl/Nujol

Die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen an zwei Substanzproben zwischen 5 K und 293 K sind in den Abbildungen 22 und 23 dargestellt.

In Abb. 22 sind die Kehrwerte der Mol-Suszeptibilitäten gegen die Temperatur aufgetragen. Abb. 23 zeigt die Abhängigkeit der effektiven magnetischen Momente von der Temperatur. Da die $1/\chi_m$ gegen T-Kurve bei tiefen Temperaturen starke Abweichungen von der Linearität besitzt und keine eindeutige Extrapolation erlaubt, wurde kein θ -Wert ermittelt und die effektiven magnetischen Momente mit der Formel $\mu_{\text{eff}} = 2,84\sqrt{\chi \cdot T}$ berechnet. Dies schien umso mehr gerechtfertigt, als theoretische Betrachtungen über die Elektronenstruktur von Cp_3UCl ¹² erwiesen haben, daß sich der Magnetismus dieser Verbindung unter Zugrundelegung der van Vleck-Beziehung gut interpretieren läßt. Dies bedeutet, unter der Voraussetzung der Vergleichbarkeit der magnetischen Eigenschaften von Cp_3UCl und $(\text{CO})_2\text{Co}_2\text{Cp}_2$, daß ein θ -Wert hier nicht physikalisch sinnvoll anzuwenden ist, da er ein Maß für Wechselwirkungen zwischen magnetischen Zentren darstellt, deren Vorhandensein in den vorliegenden Fällen unwahrscheinlich ist.

Die Abweichungen der Werte beider Meßreihen voneinander wurde vermutlich durch ferromagnetische Verunreinigungen hervorgerufen.

Der ermittelte μ_{eff} -Raumtemperaturwert von ca. 3,0 BM ist in guter Übereinstimmung mit dem für 2 ungepaarte Elektronen theoretisch zu erwartenden Spin-only-Wert von 2,83 BM und mit Literaturwerten verwandter Cp_3U -Verbindungen ^{138,170}. Die μ_{eff}/T -Kurve ist in ihrem Verlauf denjenigen sehr ähnlich, die für Cp_3UCN und für Cp_4U gefunden wurden ^{14,171}, wobei sich die Absolutwerte allerdings unterscheiden.

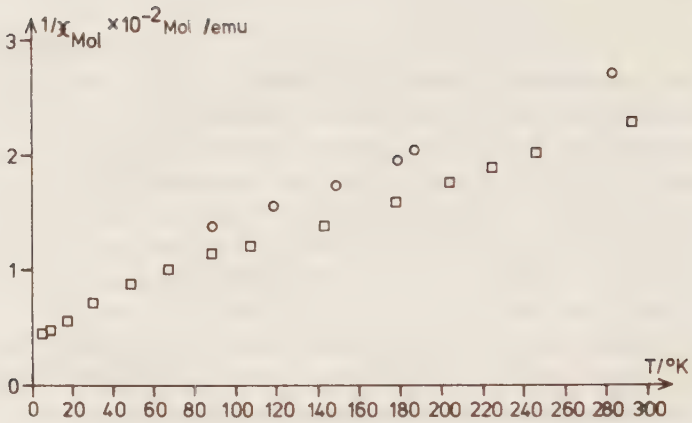


Abb. 22: Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$
Probe 1: O; Probe 2: □

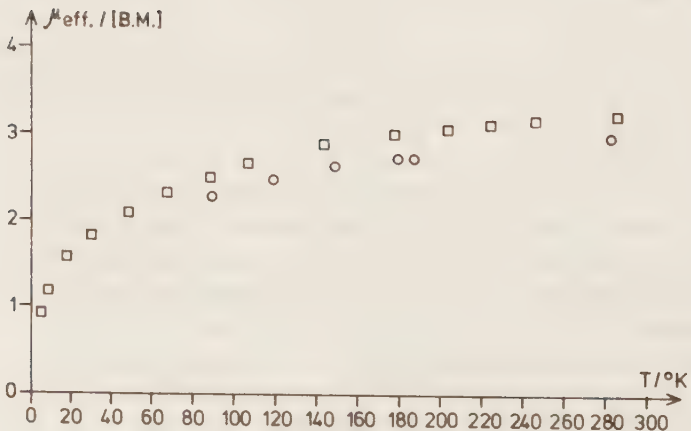


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COUCp}_3$
Probe 1: O; Probe 2: □

Durch die magnetischen Messungen konnte das Vorliegen von paramagnetischem Uran (IV) im $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ eindeutig bewiesen werden.

Der beschriebene Uran-Komplex stellt die erste $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindung dar, die im Liganden Y ein paramagnetisches Zentrum enthält.

3. Ausblick

Der in dieser Arbeit am Rande interessierenden Frage nach der Darstellbarkeit von Co_3E -Clustern mit $\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ oder U sollte weiter nachgegangen werden. Die Tatsache, daß mit der Darstellung des Komplexes $[(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{-TiCpCo}(\text{CO})_4$, die Beständigkeit einer Ti-Co-Bindung nun erwiesen ist, läßt es als durchaus denkbar erscheinen, daß zumindest Co_3Ti -Cluster existenzfähig sind. Möglicherweise sind die kovalenten Radien der übrigen Metalle mit $1,45 \text{ \AA}$ (Zr), $1,44 \text{ \AA}$ (Hf) und $1,42 \text{ \AA}$ (U) zu groß, um stabile Co_3E -Cluster zu bilden. Die bisher bekannten Co_3E -Cluster (s. Tab. 3) enthalten Elemente E mit Radien, die kleiner als $1,30 \text{ \AA}$ sind.

Noch nicht untersucht wurden chemische Reaktionen der dargestellten Cyclopentadienylmetall-oxymethylidyn-trikobaltnonacarbonyl-Verbindungen. In Frage kommen, neben CO-Substitutionsreaktionen und Reaktionen am Cyclopentadienylmetall-Rest, vor allem Untersuchungen der katalytischen Eigenschaften.

Cyclopentadienyl-Verbindungen von Ti, Zr und Hf, die bei Polymerisationsreaktionen eine große Rolle spielen, sind in letzter Zeit besonders bezüglich ihrer Wirkung als Hydrierkatalysatoren untersucht worden. Oft wurden sie dabei an polymere Träger gebunden eingesetzt^{41,67,68,76,163}.

Kobaltcarbonyl-Verbindungen sind ebenfalls seit langem als vielfältig verwendbare Katalysatoren bekannt^{75,125,188,358}, wenn auch $(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CY}$ -Verbindungen bisher wenig untersucht worden sind^{72,169,244,265}.

Ferner spielen Cluster in der Katalyse eine zunehmende Rolle, z.B. bei der Erklärung der Wirkungsweise^{27,253} und bei der Darstellung^{16,302,303,305} von Metallkatalysatoren. Eine Veröffentlichungs-Serie von

MUETTERTIES und Mitarbeitern befaßt sich speziell mit Metall-Clustern in der Katalyse ^{103,233,231, 326-328,102,232}.

Die (CO)₃Co₃CO-Verbindungen, die Gegenstand dieser Arbeit sind, enthalten mit ihren Cyclopentadienylmetall-, Kobaltcarbonyl- und Cluster-Strukturelementen mehrere potentiell katalytisch wirksame Gruppen. Weiter besteht die generelle Möglichkeit zur Anbindung an polymere Träger sowie zum Einbau optisch aktiver Metallzentren.

Unter diesen Gesichtspunkten könnte die Untersuchung von katalytischen Eigenschaften verschiedener Cyclopentadienylmetall-oxymethyldyntrikobaltnonacarbonyl-Verbindungen sehr lohnend sein.

4. Beschreibung der Versuche

4.1. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Substanzen wurden alle Versuche unter einer Inertgasatmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt ^{156,294}, der zur Beseitigung von Rest-Sauerstoff über einen aktivierten BTS-Katalysator ²⁸¹ und zur Entfernung von Wasserspuren durch mit KOH, Silikagel und Phosphorpentoxid gefüllte Rohre geleitet worden war. Die verwendeten mit Hähnen versehenen Glas-Schliffgeräte wurden bei 105°C getrocknet und, nachdem sie auf ca. 60°C abgekühlt waren, sofort evakuiert und mit Stickstoff gefüllt.

Für Arbeiten im Vakuum stand eine Hochvakuumanlage zur Verfügung.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen über Kalium (Benzol, Toluol) bzw. LiAlH_4 (Diäthyläther, Dimethoxyäthan, Petroläther, Pentan, Hexan) getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

4.2. Spektroskopische Methoden

4.2.1. IR-Spektren

Für die Registrierung der IR-Spektren stand ein Infrarot-Gitterspektrometer, Typ 225, der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Bei der Aufnahme der Lösungs-Spektren fanden zwei 0,5 mm-KBr-Küvetten Verwendung, wobei eine von ihnen mit dem reinen Lösungsmittel gefüllt und im Vergleichsstrahl angeordnet war. Für die Nujol- und Poly(chlortrifluoräthylen)-öl-Verreibungen dienten KBr-Platten als Träger. Die Registriergeschwindigkeit war in allen Fällen "medium".

4.2.2. ^1H -NMR-Spektren

Mit einem Varian T 60-Gerät wurden die ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Als Lösungsmittel dienten C_6D_6 oder CDCl_3 der Firma Merck, Darmstadt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf TMS als internem Standard.

4.2.3. Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der zentralen Spektroskopischen Abteilung des Fachbereichs Chemie mit Geräten der Firma Varian vom Typ CH 7 und CH 711.

4.2.4. ESCA-Spektren

Die ESCA-Spektren wurden von J. KNECHT mit einem ESCA-Spektrometer "ESCA-3" der Fa. Vacuum Generators, England, gemessen. Die Steuerung des Spektrometers, die Spektrenakkumulation und die rechnerische Auswertung der Spektren (Kurvenanalyse und Kurvensynthese) erfolgte mittels eines angeschlossenen Datensystems vom Typ 3040 der gleichen Firma. Das Vorgehen bei der Registrierung und Auswertung der Spektren ist in ¹⁸⁴ beschrieben.

4.3. Physikalisch-chemische Methoden

4.3.1. Molekulargewichtsbestimmungen

Molekulargewichte wurden von der Fa. A. Bernhardt, Elbach, auf osmometrischem Wege bestimmt.

4.3.2. Schmelzpunktbestimmungen

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden an unter Stickstoff in Kapillaren eingeschmolzenen Proben mit einer Apparatur nach TOTTOLI der Firma Büchi, Flawil (Schweiz) ermittelt und sind unkorrigiert angegeben.

4.3.3. Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zwischen 5 K und 293 K wurden von P. KÖHLER mit einem FONER-vibrating-sample-magnetometer der Firma Princeton Applied Research durchgeführt.

4.4. Chemische Analysenmethoden

C/H- und Halogen-Analysen wurden entweder in der zentralen analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie oder von der Fa. A. Bernhardt, Elbach, ausgeführt.

Komplexgebundenes Kohlenmonoxid bestimmte man nach der Methode von CAMPBELL und NELSON^{65,66}, nachdem das CO mittels "Pyridiniumbromid-Perbromid"³⁶⁰ in siedendem Dichlormethan aus den Komplexen freigesetzt worden war.

Kobalt- und Titan-Analysen wurden entweder in der zentralen analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie oder von der Fa. A. Bernhardt, Elbach, durchgeführt. Die genannte Firma bestimmte auch Zirkonium, Hafnium und Uran.

4.5. Ausgangsverbindungen

Käuflich erworben wurden:

Lithiumbutyl	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
Hexachlorpropen	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
Ti_2SO_4	Fa. Riedel de Häen, Seelze b. Hannover
TiCl_4	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
TiBr_4	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
Cp_2TiCl_2	Fa. Alfa Inorganics, Beverly (Mass., USA)
Cp_2ZrCl_2	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
HfCl_4	Fa. Alfa Inorganics, Beverly (Mass., USA)
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Fa. Strem Chemicals, Danvers (Mass., USA)
"	Fa. Fluka, Buchs (Schweiz)
"	Fa. Merck-Schuchardt, Hohenbrunn b. München
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Fa. Merck, Darmstadt

4.6. Ausgangspräparate

4.6.1. Kobalt-Carbonyl-Verbindungen

4.6.1.1. $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ 115,116,119,157,273,356

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde in Diäthyläther gelöst und mit 1-%igem Natriumamalgam so lange gerührt, bis die ätherische Phase farblos bzw. schwach gelblich gefärbt war ¹⁵⁷. Nach dem Abdekantieren wurde die Ätherlösung zur Trockne eingedampft und das erhaltene weiße $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ pulverisiert und im HV getrocknet.

Ansatz : 4,20 g (12,3 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 300 ml
Diäthyläther und 350 g 1-%iges Na/Hg

Ausbeute : 4,52 g (23,3 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$
94,7 % bezogen auf eingesetztes $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

4.6.1.2. $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$

3-4 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 120-150 ml Diäthyläther gelöst, ca. 10 erbsengroße Lithium-Stücke zugegeben und bei Zimmertemperatur so lange gerührt, bis keine CO-Entwicklung mehr stattfand ^{128,205}. Im Verlauf der Reaktion änderte sich die Farbe der Lösung von dunkel-braungelb nach tief-brombeerrot. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom restlichen Lithium und geringen Mengen eines schwarzen Rückstandes abgefrittet. Die abgefrittete Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei schmieriges dunkelrotes bis schwarzes $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ erhalten wurde. Reste von Aether, dessen Anwesenheit für die Stabilität der Lithiumverbindung vermutlich von Bedeutung ist, konnten selbst durch 8-stündiges HV-Trocknen nicht vollständig entfernt werden.

Die unklare Zusammensetzung des erhaltenen Produktes, das präziser als $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi} \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ formuliert werden könnte, machte einen exakt stöchiometrischen weiteren Einsatz unmöglich. Da die Bildungsreaktion des $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ aber ohne nennenswerte Nebenreaktion oder Rückstandsbildung ablief, konnte bei der Weiterverwendung davon ausgegangen werden, daß das Produkt in annähernd quantitativer Ausbeute entstanden war. Die Annahme einer 90 %igen Ausbeute führte in der synthetischen Praxis zu befriedigenden Ergebnissen.

4.6.2. Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Verbindungen

4.6.2.1. CpTiCl_3

wurde aus Cp_2TiCl_2 und TiCl_4 in Xylol durch Symproportionierung hergestellt ^{147,177}.

Ansatz : 6,00 g (24,1 mmol) Cp_2TiCl_2 und
12,6 g (66,4 mmol) TiCl_4 in 45 ml Xylol

Ausbeute: 5,72 g (26,1 mmol) CpTiCl_3
54,1 % bezogen auf eingesetztes Cp_2TiCl_2

4.6.2.2. $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$

ließ sich aus $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ durch Luftoxidation unter Feuchtigkeitsausschluß in Aceton erhalten ¹⁴¹.

Ansatz : 2,46 g (5,76 mmol) $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$

Ausbeute: 1,38 g (3,11 mmol) $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$
54,1 %

4.6.2.3. $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$

Ein von R. PFEIL ²⁵² aus Cp_2TiCl_2 und Al-Folie in Aceton dargestelltes Präparat stand zur Verfügung.

4.6.2.4. $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ ^{52,259,347}

ließ sich nach SAMUEL ²⁶⁸ durch Hydrolyse von Cp_2ZrCl_2 mit feuchtem Pyridin in Aether gewinnen.

Ansatz : 2,51 g (8,59 mmol) Cp_2ZrCl_2 und 25 g technisches Pyridin in 110 ml Aether

Ausbeute: 1,15 g (2,17 mmol) $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$
50,6 %

4.6.2.5. Cp_2HfCl_2 ^{112,258}

wurde durch Umsetzung von aus Cyclopentadien und Lithiumbutyl hergestelltem LiCp mit HfCl_4 in THF/Hexan erhalten und zweimal sublimiert.

Ansatz : 12,0 g (182 mmol) C_5H_6 in 250 ml THF,
180 mmol LiBu in 90 ml Hexan und 25,5 g (79,6 mmol) HfCl_4

Ausbeute: 17,0 g (44,8 mmol) Cp_2HfCl_2
56,3 % bezogen auf eingesetztes HfCl_4

4.6.3. Uran-Verbindungen

4.6.3.1. UCl_4 155, 285, 361

Aus einer wäßrigen Lösung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Oxidation mit H_2O_2 zunächst $\text{UO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Dieses ließ sich durch 5-stündiges Erhitzen auf 350°C im O_2 -Strom in orangefarbenes UO_3 umwandeln²⁸⁵. Das UO_3 wurde anschließend mit Hexachlorpropen zu UCl_4 umgesetzt¹⁵⁵.

Ansatz : 26,1 g (91,2 mMol) UO_3 und
224 g (127 ml; 900 mMol) Hexachlorpropen

Ausbeute: 32,6 g (85,8 mMol) UCl_4
94,1 % bezogen auf eingesetztes UO_3

4.6.3.2. Cp_3UCl 262, 17

wurde nach²¹⁸ aus UCl_4 und TlCp in Dimethoxyäthan synthetisiert.

Ansatz : 4,62 g (12,2 mMol) UCl_4 und
9,82 g (36,4 mMol) TlCp in 125 ml DME

Ausbeute: 4,19 g (8,94 mMol) Cp_3UCl
73,3 %

4.6.4. Cyclopentadienyl-Thallium

wurde durch Umsetzung von Tl_2SO_4 und C_5H_6 in 4n NaOH gewonnen^{94, 202} und zweimal sublimiert.

Ansatz : 10,08 g (19,97 mMol) Tl_2SO_4
und 3,74 g (3,00 ml; 56,6 mMol) C_5H_6 in 30 ml NaOH

Ausbeute: 7,67 g (28,5 mMol) TlCp
71,3 % bezogen auf eingesetztes Tl_2SO_4

4.7. Beschreibung der chemischen Experimente

4.7.1. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

5,13 g (15,0 mMol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 1,49 g (5,98 mMol) Cp_2TiCl_2 wurden mit 180 ml Benzol versetzt und bei 50°C 12 Tage lang gerührt. Vom Ungelösten wurde abgefrittet und die tiefrote Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei geringe Mengen von unumgesetztem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ absublimierten. Als Rückstand verblieb ein schwarzbrauner Feststoff, der zur Entfernung des Nebenproduktes $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ dreimal gründlich mit Pentan gewaschen wurde. Nach dem Umkristallisieren aus 120 ml Toluol wurden 2,05 g rohes $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ gewonnen, das noch geringfügig mit Cp_2TiCl_2 verunreinigt war. Durch zusätzliches zweimaliges Umkristallisieren einer Probe des Rohproduktes konnte die Verbindung in einer kristallinen Form erhalten werden.

Fp: 134°C, unter langsamer Zersetzung

IR-Spektrum: s. Abb. 10 und 14

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 6,01$ ppm (in C_6D_6)
 $\delta = 6,58$ ppm (in CDCl_3)

Ausbeute: 2,05 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$

51,1 % bezogen auf eingesetztes Cp_2TiCl_2

Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClCo}_3\text{O}_{10}\text{Ti}$ (670,449)

	C	H	Cl	Co	Ti
ber.:	35,83	1,50	5,29	26,37	7,14
gef.:	36,50	1,53	5,07	24,37	6,67

4.7.2. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$

Eine Lösung von ca. 11,2 mmol $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ in 130 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 48 Stdn. tropfenweise zu 2,74 g (11,0 mmol) Cp_2TiCl_2 in 120 ml Benzol gegeben und das Rühren anschließend noch 48 Stdn. fortgesetzt. Die tiefrote Reaktionslösung wurde abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen, wobei 5,90 g eines schwarzen, teils kristallinen Feststoffs erhalten wurde. Wie das IR-Spektrum zeigte, handelte es sich dabei um bereits recht sauberes $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt mit 50 ml Pentan gewaschen und bei 50°C 30 min. mit 180 ml Toluol gerührt und anschließend abgefrittet. Aus der toluolischen Lösung kristallisierte bei - 35°C reines $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ aus, das isoliert wurde und nach 6-stündigem HV-Trocknen 4,18 g wog. Proben der so gewonnenen Substanz und des nach Abschnitt 4.7.1. aus Cp_2TiCl_2 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dargestellten $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ hatten identische IR- und NMR-Spektren sowie den gleichen Schmelzpunkt.

Ausbeute: 4,18 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$

56,7 % bezogen auf eingesetztes Cp_2TiCl_2

Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClCo}_3\text{O}_{10}\text{Ti}$ (670,449)

	C	H	Cl
ber.:	35,83	1,50	5,29
gef.:	36,36	1,51	5,64

4.7.3. Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$ aus Cp_2ZrCl_2 und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$

Eine Lösung von ca. 8,55 mmol $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COLi}$ in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 2,49 g (8,52 mmol) Cp_2ZrCl_2 in 300 ml Toluol gegeben. Im Verlaufe der 20-stündigen Reaktion veränderte sich die Farbe zu einem tiefen Karminrot. Nach weiterem 5-stündigen Rühren wurde die Lösung bei 50°C im Vakuum auf 60 ml eingeengt, bei dieser Temperatur abgefrittet und bei - 25°C 3 Tage stehengelassen. Das Abfritten und HV-Trocknen der dabei gebildeten rötlich-schwarzen Kristalle lieferten 3,85 g reines $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$. Weitere 0,55 g an sauberem Produkt fielen beim Einengen und Abkühlen der Mutterlauge aus. Eine durch Umkristallisieren aus Toluol erhaltene grobkristalline Probe der Substanz ergab die gleichen IR- und NMR-Spektren wie das Rohprodukt.

Fp: 138-141°C

IR-Spektrum: s. Abb. 10

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 6,05$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 4,40 g $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$

72,4 % bezogen auf eingesetztes Cp_2ZrCl_2

Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClCo}_3\text{ZrO}_{10}$ (713,769)

	C	H	Cl	Co	Zr
ber.:	33,66	1,41	4,97	24,77	12,78
gef.:	34,42	1,42	4,73	24,68	11,91

4.7.4. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$ aus Cp_2HfCl_2 und $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$

Eine Lösung von ca. 6,56 mmol $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ in 80 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 2,23 g (5,87 mmol) Cp_2HfCl_2 in 70 ml Toluol innerhalb von 15 Stdn. tropfenweise zugegeben und noch 10 Stdn. weitergerührt. Die tief-karminrote Reaktionslösung wurde abgefrittet und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei 4,63 g eines feinkristallinen braun-schwarzen Rückstandes verblieb. Das so erhaltene rohe $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$ war zur weiteren synthetischen Verwendung bereits ausreichend rein; als Verunreinigung waren lediglich geringe Mengen an $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCp}_2$ vorhanden, wie IR- und NMR-spektroskopisch nachweisbar war. Durch Umkristallisieren aus Toluol konnten 4,15 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$ als kristalliner dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Fp: 139-142°C

IR-Spektrum: s. Abb. 10

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 5,97$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 4,15 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$

88,2 % bezogen auf eingesetztes Cp_2HfCl_2

Analysen: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{ClCo}_3\text{HfO}_{10}$ (801,039)

	C	H	Cl	Co	Hf
ber.:	29,99	1,26	4,43	22,07	22,28
gef.:	30,55	1,29	4,46	22,31	21,96

4.7.5. Darstellung von $[(CO)_3Co_3CO]_2TiCp_2$ aus Cp_2TiCl_2 und $(CO)_3Co_3COLi$

Zu einer Lösung von 7,37 mMol $(CO)_3Co_3COLi$ in 70 ml Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 72 Stdn. 0,850 g (3,41 mMol) Cp_2TiCl_2 in 110 ml Benzol gegeben und danach das Rühren noch 48 Stdn. fortgesetzt. Nach dem Abfritten wurde die Reaktionslösung eingedampft, wobei man einen schwarzen Feststoff erhielt. Zur Reinigung wurde dieser mit 60 ml Petroläther gewaschen, 30 min. bei 50°C mit 80 ml Toluol gerührt und anschließend schnell abgefrittet. Bei - 25°C kristallisierten aus der Lösung innerhalb von 72 Stdn. 0,94 g schwarzes $[(CO)_3Co_3CO]_2TiCp_2$ aus. Durch Waschen des Reaktionsrückstandes mit 150 ml Benzol, Einengen der Waschlösung auf 30 ml und Abkühlen auf 5°C konnten weitere 0,49 g des reinen Produktes erhalten werden.

Fp: Zersetzung ab ca. 158-160°C unter partiellem Schmelzen und Abscheidung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 11

1H -NMR-Spektrum: $\delta = 6,22$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 1,43 g $[(CO)_3Co_3CO]_2TiCp_2$
38,4 % bezogen auf eingesetztes Cp_2TiCl_2

Analysen: $C_{30}H_{10}Co_6O_{20}Ti$ (1091,901)

	C	H	Co	Ti
ber.:	33,00	0,92	32,38	4,39
gef.:	33,65	1,08	30,82	4,47

Molekulargewicht: 1216 (osmometrisch, in THF)

4.7.6. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{ZrCp}_2$ aus Cp_2ZrCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$

Bei Raumtemperatur und unter Rühren tropfte man eine Lösung von 0,91 g (3,11 mMol) Cp_2ZrCl_2 in 100 ml Toluol zu einer Lösung von ca. 6,9 mMol $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ in derselben Menge Toluol innerhalb von 24 Stdn. zu und rührte danach noch 24 Stdn. weiter. Die tiefrote Reaktionslösung wurde abgefrittet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt, das auf diese Weise als brauner Feststoff anfiel, enthielt neben geringen Mengen NMR-spektroskopisch nachweisbarem $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COZrClCp}_2$ noch weitere Verunreinigungen, die im IR-Spektrum zu Brücken-CO-Absorptionsbanden im Bereich um 1850 cm^{-1} Anlaß gaben.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt zweimal mit 25 ml Petrolether gewaschen, anschließend bei 50°C 1 Std. mit 110 ml Toluol gerührt und bei dieser Temperatur abgefrittet. Die abgefrittete Lösung ließ man bei -25°C 3 Tage stehen. Danach erhielt man durch Abfritten und HV-Trocknen 1,24 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{ZrCp}_2$ als große dunkelbraune bis schwarze Kristalle.

Fp: Zersetzung ab ca. 145°C unter Ausbildung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 11

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 6,28\text{ ppm}$ (in C_6D_6)

Ausbeute: 1,24 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{ZrCp}_2$
35,1 % bezogen auf eingesetztes Cp_2ZrCl_2

Analysen: $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{Co}_6\text{O}_{20}\text{Zr}$ (1135,221)

	C	H	Co	Zr
ber.:	31,74	0,89	31,15	8,04
gef.:	31,98	1,00	30,23	9,51

Molekulargewicht: 1075 (osmometrisch, in THF)

4.7.7. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCp}_2$
aus Cp_2HfCl_2 und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$

Innerhalb von 24 Stdn. tropfte man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 1,35 g (3,56 mMol) Cp_2HfCl_2 in 80 ml Benzol zu einer Lösung von ca. 7,14 mMol $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CoLi}$ in 100 ml Benzol und rührte dann noch 24 Stdn. weiter. Die tief-karminrote Reaktionslösung wurde abgefrittet und im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen. Dabei verblieb als brauner Rückstand 3,41 g rohes Produkt. Durch Umkristallisieren aus 100 ml Toluol wurden 2,84 g reines $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCl}_2$ in Form dunkelbrauner bis schwarzer Kristalle erhalten.

Fp: Zersetzung ab ca. 145°C unter Ausbildung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 11

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 6,24$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 2,84 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{HfCp}_2$
65,3 % bezogen auf eingesetztes Cp_2HfCl_2

Analysen: $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{Co}_6\text{HfO}_{20}$ (1222,491)

	C	H	Co	Hf
ber.:	29,48	0,82	28,92	14,60
gef.:	28,97	0,82	29,67	12,62

4.7.8. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ aus Cp_2TiCl_2 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Eine Suspension von 4,17 g (21,5 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100 ml Benzol wurden auf 45°C erwärmt und unter Rühren innerhalb von 24 Stdn. 1,49 g (5,98 mMol) Cp_2TiCl_2 in 250 ml Benzol zugetropft. Zu Beginn der Reaktion trat eine Rotfärbung der Lösung ein, und ihr Verlauf war von fortschreitender Farbvertiefung und einer leichten Gasentwicklung begleitet. Das Rühren setzte man noch 96 Stdn. fort. Anschließend wurde abgefrittet und die Reaktionslösung zur Trockne eingedampft. Dabei erhielt man 1,92 g eines dunkelbraunen Feststoffes. Das so gewonnene Rohprodukt wurde pulverisiert und nacheinander mit 15 ml Toluol und zweimal 30 ml Petroläther gewaschen. Danach wurde 1 Std. mit 120 ml Toluol gerührt und abgefrittet. Die Toluolische Lösung bewahrte man 3 Tage bei - 25°C auf, wobei $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ in Form glänzender braunschwarzer Kristallplättchen ausfiel. Diese wurden isoliert und im HV getrocknet, wonach sie 0,78 g wogen. Qualitativ ließ sich im Produkt kein Chlor feststellen.

Fp: Zersetzung ab ca. 165°C

IR-Spektrum: s. Abb. 12 und 14

^1H -NMR-Spektrum: $\delta = 6,08$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 0,78 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$

20,3 % bezogen auf eingesetztes Cp_2TiCl_2

Analysen: $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Co}_6\text{O}_{21}\text{Ti}_2$ (1285,992)

		C	H	Co	Ti
ber.	:	37,36	1,57	27,50	7,45
gef.	:	37,16	1,64	27,53	7,57

CO

ber. (für 18 CO):	:	39,21
gef.	:	41,25

Molekulargewicht: 1360 (osmometrisch, in THF)

4.7.9. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$
aus $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ und NaOH

0,43 g (0,64 mMol) $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$ wurden in 50 ml Toluol gelöst und nach Zugabe von 0,35 g (8,75 mMol) pulverisiertem NaOH 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Es verblieb ein feinkristalliner schwarzer Rückstand, der zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im HV getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0,15 g. Anhand des IR- und ^1H -NMR-Spektrums und der C/H-Analyse konnte das Produkt als reines $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$ identifiziert werden.

Ausbeute: 0,15 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$
36,4 % bezogen auf eingesetztes $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$

Analysen: $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Co}_6\text{O}_{21}\text{Ti}_2$ (1285,992)

	C	H
ber.:	37,36	1,57
gef.:	37,62	1,62

4.7.10. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$
aus $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ und $(\text{CO})_3\text{CoLi}$

Zu einer Lösung von ca. 7,4 mMol $(\text{CO})_3\text{CoLi}$ in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. eine Aufschlämmung von 1,29 g (2,91 mMol) $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{O}$ in 80 ml Toluol gegeben und anschließend noch 12 Stdn. weitergerührt. Nach dem Abfritten dampfte man die tief-dunkelrote Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne ein. Der dabei erhaltene schwarze Rückstand wurde zweimal mit 10 ml Petroläther und mit 10 ml Toluol gewaschen. Anschließend wurde bei 40°C 1 Std. mit 90 ml Toluol gerührt und danach die warme Lösung abgefrittet. Nach 1-wöchigem

Stehenlassen der toluolischen Lösung bei - 25°C waren schwarze Kristallplättchen ausgefallen, die abgefrittet wurden und nach dem HV-Trocknen 0,16 g wogen. Mit Hilfe des IR- und ¹H-NMR-Spektrums sowie der C/H-Analyse konnte gesichert werden, daß es sich bei der Substanz um reines [(CO)₃Co₃CO₂TiCp₂]₂O handelte.

Ausbeute: 0,16 g [(CO)₃Co₃CO₂TiCp₂]₂O

4,3 % bezogen auf eingesetztes (Cp₂TiCl)₂O

Analysen: C₄₀H₂₀Co₆O₂₁Ti₂ (1285,992)

	C	H
ber.:	37,36	1,57
gef.:	36,81	1,56

4.7.11. Darstellung von [(CO)₃Co₃COZrCp₂]₂O aus (CO)₃Co₃COZrClCp₂ und NaOH

Eine Lösung von 0,62 g (0,87 mMol) (CO)₃Co₃COZrClCp₂ in 130 ml Toluol wurde mit 0,53 g (13,3 mMol) pulverisiertem NaOH versetzt und bei 0°C 3 Std. gerührt. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf 50°C wurde abgefrittet und zur Trockne eingedampft. Dabei fiel ein rotbraunes Pulver an, das zweimal mit 10 ml Petroläther gewaschen wurde. Nach dem Rühren des Rohproduktes mit 80 ml Toluol, Abfritten und Stehenlassen der Lösung bei - 25°C konnte 0,090 g feinkristallines dunkel-rotbraunes [(CO)₃Co₃COZrCp₂]₂O durch Abfritten und HV-Trocknen isoliert werden. Das Produkt enthielt, wie die qualitative Analyse zeigte, nur noch Spuren an Halogen.

Fp: Zersetzung ab ca. 160-164°C unter Ausbildung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 12

¹H-NMR-Spektrum: δ = 6,28 ppm (in C₆D₆)

Ausbeute: 0,090 g $[(CO)_3Co_3COZrCp_2]_2O$

15,1 % bezogen auf eingesetztes $(CO)_3Co_3COZrClCp_2$

Analysen: $C_{40}H_{20}Co_6O_{21}Zr_2$ (1372,632)

	C	H	Co
ber.:	35,00	1,47	25,76
gef.:	35,55	1,31	25,17

4.7.12. Umsetzung von $(Cp_2ZrCl)_2O$ mit $(CO)_3Co_3COLi$

In einem Vorversuch wurde innerhalb von 48 Stdn. bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von ca. 4,21 mMol $(CO)_3Co_3COLi$ in 100 ml Toluol zu 1,11 g (2,10 mMol) $(Cp_2ZrCl)_2O$ in 100 ml Toluol zugetropft und noch 24 Stdn. nachgerührt. Beim Abfritten erhielt man einen schwarzen Rückstand und eine rote durchsichtige Lösung. Diese wurde zur Trockne eingedampft, wobei 0,20 g eines rot-braunen Feststoffs zurückblieb, bei dem es sich offenbar, wie das IR-Spektrum nahelegte, um ein Gemisch aus $(Cp_2ZrCl)_2O$ und $[(CO)_3Co_3COZrCp_2]_2O$ handelte, das sich nicht weiter auftrennen ließ.

Der schwarze Reaktionsrückstand wurde mit 100 ml Benzol gerührt und nach dem Abfritten die nur schwach rot gefärbte benzolische Lösung zur Trockne eingedampft. Dabei wurden 0,10 g eines teils grauen, teils rot-braunen Rückstandes erhalten, der zweimal mit 10 ml Petroläther gewaschen wurde. Das IR-Spektrum der so erhaltenen Substanz zeigte, daß es sich bei ihr um nur mäßig verunreinigtes $[(CO)_3Co_3COZrCp_2]_2O$ handelte.

Der beschriebene Vorversuch hatte zum Ergebnis, daß unter den gewählten Bedingungen aus $(Cp_2ZrCl)_2O$ und $(CO)_3Co_3COLi$ geringe Mengen verunreinigtes $[(CO)_3Co_3COZrCp_2]_2O$ zu erhalten sind.

4.7.13. Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$
aus $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$ und NaOH

0,51 g (0,64 mMol) $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$ wurden in 120 ml Toluol gelöst und mit 0,45 g (11,3 mMol) pulverisiertem NaOH versetzt. Die Lösung wurde bei 0°C 3 Stdn. gerührt, danach kurz auf 50°C erwärmt und abgefrittet. Die abgefrittete Reaktionslösung engte man auf 60 ml ein und ließ anschließend 4 Tage lang bei - 25°C stehen. Beim darauffolgenden Abfritten fiel ein Gemisch aus kleinen dunkel-rotbraunen Kriställchen und einigen größeren farblosen Kristallen einer nicht identifizierten Substanz an, die unter dem Mikroskop aussortiert wurden. Auf diese Weise konnten 0,095 g einheitliches feinkristallines $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$ gewonnen werden. Die Abwesenheit von Halogen im Produkt ließ sich durch qualitative Analyse nachweisen.

Fp: Zersetzung ab ca. 156-160°C unter Ausbildung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 12

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 6,24$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 0,095 g $[(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfCp}_2]_2\text{O}$

19,3 % bezogen auf eingesetztes $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2$

Analysen: $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Co}_6\text{Hf}_2\text{O}_{21}$ (1547,172)

	C	H	Co
ber.:	31,05	1,30	22,85
gef.:	31,53	1,29	22,11

4.7.14. Darstellung von $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$
aus CpTiCl_3 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Zu einer Aufschlammung von 4,31 g (22,2 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 250 ml Toluol wurde unter Rühren eine Lösung von 1,29 g (5,88 mMol) CpTiCl_3 in 100 ml Toluol innerhalb von 48 Stdn. tropfenweise zugegeben und anschließend weitere 72 Stdn. gerührt. Während der gesamten Reaktionszeit fand eine leichte Gasentwicklung statt, und die Lösung färbte sich zunehmend tief-dunkelrot. Es wurde kurz auf 35°C erwärmt und von einem schwarzen Rückstand abgefrittet. Die abgefrittete Reaktionslösung bewahrte man zunächst 2 Tage bei 5°C und anschließend weitere 3 Tage bei - 25°C auf. Danach waren schwarze Kristalle von $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ ausgefallen, die isoliert wurden und nach dem HV-Trocknen 0,87 g wogen. Mehrere Proben von Gemischen einer größeren Anzahl kleiner Kristalle ergaben das gleiche IR-Spektrum wie zwei ausgesuchte größere Kristalle, was zusammen mit den zufriedenstellenden Analysenwerten auf eine chemische Einheitlichkeit des erhaltenen Produktes hinweist. Die schwarzen luft-empfindlichen Kristalle von $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ lösen sich mit tiefroter Farbe wenig in aromatischen und sehr wenig in aliphatischen organischen Lösungsmitteln. Aus Toluol ließ sich die Verbindung leicht umkristallisieren.

Fp: Zersetzung ab ca. 125°C unter Ausbildung eines Metallspiegels

IR-Spektrum: s. Abb. 13

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = 6,58$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 0,87 g $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$
22,9 % bezogen auf eingesetztes $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Analysen: $\text{C}_{24}\text{H}_5\text{Co}_7\text{O}_{24}\text{Ti}$ (1197,745)

	C	H	Co	Ti
ber.:	29,08	0,42	34,44	4,00
gef.:	29,48	0,41	32,43	3,68

4.7.15. Umsetzung von TiBr_4 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Zu 4,34 g (22,4 mMol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 100 ml Benzol wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 8 Stdn. 1,13 g (3,07 mMol) TiBr_4 in 200 ml Benzol gegeben. Es wurde weitere 220 Stdn. gerührt und dann abgefrittet. Die tief-dunkle rot-gelb gefärbte Lösung wurde eingedampft, wobei man einen schwarzen Rückstand erhielt. Nach dreimaligem Waschen mit 10 ml Pentan wurde im HV getrocknet, wonach er 0,25 g wog. Die Pentan-Waschlösung enthielt nur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und geringe Mengen Schliffett, wie IR-spektroskopisch festzustellen war.

Das Produkt war halogenfrei und hatte das in Abb. 8 gezeigte IR-Spektrum mit einer schwachen Absorption bei 1860 cm^{-1} , die wahrscheinlich von restlichem $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ herrührt. Eine Probe, die im IR-Spektrum völlig frei von dieser Bande war, konnte allerdings nicht erhalten werden.

Die entstandene Substanz erwies sich als extrem luftempfindlich.

Umkristallisierungsversuche mit Toluol führten zu stärker mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ verunreinigten Proben. Auch aus dem schwarzen Reaktionsrückstand ließ sich mit Toluol weiteres $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, zusammen mit dem erwähnten, nicht identifizierten Produkt, herauslösen.

Die Umsetzung wurde viermal durchgeführt, wobei jedesmal neben $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ die beschriebene Substanz isoliert werden konnte. Reproduzierbare Elementaranalysen waren nicht zu erhalten.

4.7.16. Darstellung von $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$
aus Cp_3UCl und $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$

Zu einer Lösung von ca. 4,18 mmol $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COLi}$ in 300 ml Toluol wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung/Suspension von 1,94 g (4,14 mmol) Cp_3UCl in 100 ml Toluol innerhalb von 5 Stdn. zugetropft. Dabei erfuhr die Lösung eine Farbänderung von tief-brombeerrot nach tief-dunkelrot. Es wurde noch 24 Stdn. nachgerührt, anschließend auf 50°C erwärmt und von einem grau-grünen Reaktionsrückstand abgefrittet, der nach dem Waschen mit Benzol und HV-Trocknen 0,55 g wog.

Die Reaktionslösung wurde auf - 25°C abgekühlt und 3 Tage stehengelassen. Durch Abfritten und HV-Trocknen konnten danach 1,65 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ in Form schwarzer Kristalle isoliert werden. Das Einengen der Mutterlauge auf 150 ml bei 50°C, Abkühlen der warmen filtrierten Lösung auf - 25°C und Abfritten lieferte weitere 0,74 g reines Produkt.

$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$ bildet schwarze Kristalle, die in dünner Schicht rot durchscheinend sind. Während die Kristalle einige Sekunden an der Luft gehandhabt werden können ohne sich nennenswert zu zersetzen, ist das durch Zerstoßen der Kristalle oder durch schnelles Abkühlen von Lösungen der Substanz erhältliche braune Pulver pyrophor.

Fp: Zersetzung ab ca. 170°C

IR-Spektrum: s. Abb. 21

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: $\delta = - 3,32$ ppm (in C_6D_6)

Ausbeute: 2,39 g $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COUCp}_3$

64,9 % bezogen auf eingesetztes Cp_3UCl

Analysen: $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{Co}_3\text{O}_{10}\text{U}$ (890,222)

	C	H	Co	U
ber.:	33,73	1,70	19,86	26,74
gef.:	34,37	1,50	19,58	26,60

Molekulargewicht: 939 (osmometrisch, in THF)

5. Röntgenstrukturuntersuchungen

5.1. Kristallzüchtung und Vorbereitung der Proben

Zur Gewinnung geeigneter Kristalle wurden toluolische Lösungen der Substanzen, die bei Raumtemperatur gesättigt waren, 5-25 Tage bei Temperaturen zwischen 0 und 10°C stehengelassen. Die durch Abfröhen isolierten HV-getrockneten Kristalle wurden in einem Schlenk-Gefäß unter der Stereolupe sortiert und mehrere gut ausgebildete Exemplare in dünnwandige Quarzkapillaren von ca. 0,3 mm Durchmesser transferiert. Dabei konnte der Kristall meist einige Sekunden der Luft ausgesetzt werden ohne Schaden zu nehmen, wenn die gefüllte Kapillare danach sofort evakuiert und mit Inertgas belüftet wurde. Anschließend wurde die Kapillare schnell mit dem Sauerstoff-Gebläse abgeschmolzen. Im Falle von $(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) wurden zunächst zur Überprüfung der Qualität der Kristalle Filmaufnahmen mit der precession-Kamera angefertigt.

5.2. Allgemeines zur Durchführung der Röntgenstrukturuntersuchungen

Die Bestimmung der Kristalldaten, die Messung der Reflex-Intensitäten mit dem Vierkreisdiffraktometer und die rechnerische Durchführung der Röntgenstrukturanalysen geschah durch V. BÄTZEL $\{(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COMClCp}_2, M = \text{Ti}, \text{Zr}; [(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2, M = \text{Zr}, \text{Hf}\}$ und R. BOESE $\{(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COHfClCp}_2, [(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4\}$. Die in den folgenden Abschnitten aufgeführten Daten wurden von ihnen freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Graphit-monochromator, Mo-K_α -Strahlung), das über ein Peaksuch-Programm verfügt, ermittelt. Die Sammlung der Reflex-Intensitäten erfolgte mit demselben Gerät nach der

$\theta/2\theta$ -scan-Technik. In zweistündigen Abständen wurden die Intensitäten einiger Referenzreflexe jeweils neu gemessen. Diese blieben in allen Fällen praktisch konstant, so daß eine Zersetzung der Kristalle während der Messungen ausgeschlossen werden konnte.

Auf die Einzelheiten der rechnerischen Durchführung der Röntgenstrukturanalysen durch BÄTZEL und BOESE wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

5.3. Röntgenstrukturdaten von $(CO)_3CoMClCp_2$ (M = Ti, Zr, Hf)

	M=Ti	M=Zr	M=Hf
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4	4	4
a/Å	13,532(6)	14,652(6)	14,648(9)
b/Å	22,939(10)	14,750(6)	14,753(9)
c/Å	7,760(8)	12,365(5)	12,330(5)
$\beta/^\circ$	90,67(4)	114,39(3)	114,26
$V/\text{Å}^3$	2412	2433,8	2429
D_x/gcm^{-3}	1,85	1,95	
Röntgenstrahlung	Mo-K $_{\alpha}$	Mo-K $_{\alpha}$	Mo-K $_{\alpha}$
Anz. d. unabh. Reflexe	3186	2990	2800
davon beobachtet		2702	2394
R	0,103	0,0381	0,0844

Tab. 16: Kristall- und Meß-Daten

Tab. 17: Atomabstände ($\text{\AA}$) in $(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$

Die Numerierung der Atome entspricht der
in den Abbildungen 4, 15 und 16

	M=Ti	M=Zr	M=Hf
Co(1)-Co(2)	2.478	2.479	2.480
Co(1)-Co(3)	2.489	2.489	2.491
Co(2)-Co(3)	<u>2.465</u> 2.477	<u>2.490</u> 2.486	<u>2.489</u> 2.487
Co(1)-C(1)	1.99	1.945	1.914
Co(2)-C(1)	1.94	1.921	1.982
Co(3)-C(1)	<u>1.94</u> 1.96	<u>1.924</u> 1.930	<u>1.937</u> 1.944
Co(1)-C(2)	1.82	1.808	1.843
Co(1)-C(3)	1.73	1.768	1.811
Co(1)-C(4)	1.80	1.817	1.821
Co(2)-C(5)	1.80	1.782	1.837
Co(2)-C(6)	1.82	1.796	1.844
Co(2)-C(7)	1.76	1.835	1.859
Co(3)-C(8)	1.76	1.797	1.808
Co(3)-C(9)	1.76	1.772	1.773
Co(3)-C(10)	<u>1.76</u> 1.78	<u>1.830</u> 1.801	<u>1.808</u> 1.823
C(2)-O(2)	1.14	1.118	1.099
C(3)-O(3)	1.17	1.135	1.108
C(4)-O(4)	1.15	1.137	1.149
C(5)-O(5)	1.08	1.140	1.096
C(6)-O(6)	1.14	1.114	1.068
C(7)-O(7)	1.18	1.136	1.118
C(8)-O(8)	1.09	1.120	1.099
C(9)-O(9)	1.12	1.130	1.146
C(10)-O(10)	<u>1.22</u> 1.14	<u>1.140</u> 1.130	<u>1.164</u> 1.116

Forts. Tab. 17

	M=Ti	M=Zr	M=Hf
C(1)-O(1)	1.22	1.276	1.320
O(1)-M(1)	1.938	2.036	1.968
M(1)-Cl(1)	2.336	2.441	2.413
M(1)-C(11)	2.41	2.511	2.565
M(1)-C(12)	2.39	2.515	2.544
M(1)-C(13)	2.37	2.485	2.474
M(1)-C(14)	2.38	2.469	2.506
M(1)-C(15)	2.36	2.517	2.604
M(1)-C(16)	2.40	2.523	2.558
M(1)-C(17)	2.39	2.518	2.552
M(1)-C(18)	2.39	2.490	2.492
M(1)-C(19)	2.44	2.489	2.477
M(1)-C(20)	<u>2.38</u>	<u>2.497</u>	<u>2.535</u>
	2.39	2.501	2.531
C(11)-C(12)	1.51	1.372	1.459
C(12)-C(13)	1.40	1.361	1.399
C(13)-C(14)	1.42	1.377	1.393
C(14)-C(15)	1.36	1.382	1.546
C(15)-C(11)	1.40	1.384	1.627
C(16)-C(17)	1.28	1.385	1.515
C(17)-C(18)	1.39	1.381	1.359
C(18)-C(19)	1.53	1.396	1.484
C(19)-C(20)	1.38	1.363	1.485
C(20)-C(16)	<u>1.44</u>	<u>1.387</u>	<u>1.398</u>
	1.41	1.379	1.467

Standardabweichungen

	M=Ti	M=Zr	M=Hf
Co-Co	0.003	0.001	0.003
O-M	0.008	0.004	0.008
M-Cl	0.005	0.002	0.005
Sonstige Abstände	0.02- 0.04	0.005- 0.007	0.02- 0.04

Tab. 18: Wichtige Bindungswinkel (°) in
(CO)₃Co₃COMClCp₂

Die Numerierung der Atome entspricht der
in den Abbildungen 4, 15 und 16

	M=Ti	M=Zr	M=Hf
Co(1)-C(1)-O(1)	130.6	133.7	136.0
Co(2)-C(1)-O(1)	134.1	130.8	128.1
Co(3)-C(1)-O(1)	134.4	131.4	132.7
C(1)-O(1)-M(1)	164.7	165.5	165.7
O(1)-M(1)-Cl(1)	92.0	93.8	94.8
O(1)-M(1)-Cp(1)	107.3	108.0	108.8
O(1)-M(1)-Cp(2)	104.9	105.8	104.2
Cl(1)-M(1)-Cp(1)	106.1	106.1	108.6
Cl(1)-M(1)-Cp(2)	107.5	106.9	106.7
Cp(1)-M(1)-Cp(2)	132.0	130.3	128.5

5.4. Röntgenstrukturdaten von $[(CO)_5Co_3CO]_2MCP_2$
(M = Zr, Hf)

	M=Zr	M=Hf
Raumgruppe	Pbca	Pbca
Z	8	8
a/Å	22,233(8)	22,24(1)
b/Å	19,557(4)	19,57(2)
c/Å	18,119(4)	18,07(4)
v/Å ³	7878	7865
Röntgenstrahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
Anz. d. unabh. Reflexe	4826	4816
davon beobachtet	3152	3125
R	0,065	0,089

Tab. 19: Kristall- und Meß-Daten

Tab. 20: Atomabstände (Å) in $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]M\text{Cp}_2$

Die Numerierung der Atome entspricht
der in der Abbildung 17

	M=Zr	M=Hf
Co(1)-Co(2)	2.467	2.486
Co(2)-Co(3)	2.482	2.508
Co(3)-Co(2)	<u>2.499</u>	<u>2.508</u>
	2.483	2.501
Co(21)-Co(22)	2.467	2.471
Co(21)-Co(23)	2.488	2.494
Co(22)-Co(23)	<u>2.473</u>	<u>2.472</u>
	2.476	2.479
Co(1)-C(1)	1.934	1.887
Co(2)-C(1)	1.915	1.917
Co(3)-C(1)	<u>1.904</u>	<u>1.944</u>
	1.918	1.916
Co(21)-C(21)	1.968	1.942
Co(22)-C(21)	1.920	1.907
Co(23)-C(21)	<u>1.947</u>	<u>1.942</u>
	1.945	1.930
Co(1)-C(2)	1.825	1.837
Co(1)-C(3)	1.786	1.811
Co(1)-C(4)	1.816	1.784
Co(2)-C(5)	1.755	1.707
Co(2)-C(6)	1.815	1.753
Co(2)-C(7)	1.812	1.808
Co(3)-C(8)	1.770	1.788
Co(3)-C(9)	1.754	1.787
Co(3)-C(10)	<u>1.814</u>	<u>1.825</u>
	1.794	1.789

Forts. Tab. 20

	M=Zr	M=Hf
Co(21)-C(22)	1.811	1.835
Co(21)-C(23)	1.762	1.787
Co(21)-C(24)	1.770	1.817
Co(22)-C(25)	1.803	1.826
Co(22)-C(26)	1.819	1.759
Co(22)-C(27)	1.864	1.837
Co(23)-C(28)	1.701	1.640
Co(23)-C(29)	1.802	1.829
Co(23)-C(30)	<u>1.811</u>	<u>1.819</u>
	1.794	1.794
C(2)-O(2)	1.083	1.095
C(3)-O(3)	1.128	1.163
C(4)-O(4)	1.118	1.143
C(5)-O(5)	1.169	1.169
C(6)-O(6)	1.089	1.156
C(7)-O(7)	1.121	1.121
C(8)-O(8)	1.129	1.112
C(9)-O(9)	1.125	1.139
C(10)-O(10)	1.147	1.110
C(22)-O(22)	1.076	1.076
C(23)-O(23)	1.069	1.101
C(24)-O(24)	1.133	1.132
C(25)-O(25)	1.097	1.058
C(26)-O(26)	1.080	1.134
C(27)-O(27)	1.124	1.143
C(28)-O(28)	1.176	1.228
C(29)-O(29)	1.110	1.111
C(30)-O(30)	<u>1.110</u>	<u>1.110</u>
	1.116	1.128
C(1)-O(1)	1.298	1.346
C(21)-O(21)	<u>1.265</u>	<u>1.325</u>
	1.282	1.336

Forts. Tab. 20

	M=Zr	M=Hf
O(1)-M(1)	2.015	1.969
O(21)-M(1)	<u>2.001</u>	<u>1.999</u>
	2.008	1.984
M(1)-C(11)	2.476	2.550
M(1)-C(12)	2.511	2.446
M(1)-C(13)	2.501	2.437
M(1)-C(14)	2.514	2.500
M(1)-C(15)	<u>2.524</u>	<u>2.556</u>
	2.506	2.498
M(1)-C(31)	2.500	2.492
M(1)-C(32)	2.510	2.500
M(1)-C(33)	2.284	2.454
M(1)-C(34)	2.504	2.509
M(1)-C(35)	<u>2.485</u>	<u>2.534</u>
	2.456	2.498
M(1)-Cp(1)	2.210	2.463
M(1)-Cp(2)	2.229	2.218
C(31)-C(32)	1.348	1.291
C(32)-C(33)	1.431	1.409
C(33)-C(34)	1.433	1.442
C(34)-C(35)	1.280	1.330
C(35)-C(31)	<u>1.268</u>	<u>1.286</u>
	1.352	1.352
C(11)-C(12)	1.375	1.413
C(12)-C(13)	1.398	1.439
C(13)-C(14)	1.374	1.349
C(14)-C(15)	1.385	1.406
C(15)-C(11)	<u>1.379</u>	<u>1.376</u>
	1.382	1.397

Forts. Tab. 20

Standardabweichungen

	M=Zr	M=Hf
Co-Co	0.003	0.009
O-M	0.009	0.02
Sonstige Abstände	0.02- 0.03	0.03- 0.05

Tab. 21: Wichtige Bindungswinkel (°) in



Die Numerierung der Atome entspricht
der in Abbildung 17

	M=Zr	M=Hf
Co(1)-Co(2)-Co(3)	60.0	59.8
Co(2)-Co(3)-Co(1)	59.4	59.5
Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.7	60.7
Co(21)-Co(22)-Co(23)	60.5	60.6
Co(22)-Co(23)-Co(21)	59.6	59.7
Co(22)-Co(21)-Co(23)	59.9	59.7
Co(1)-C(1)-O(1)	132.7	135.7
Co(2)-C(1)-O(1)	131.6	130.6
Co(3)-C(1)-O(1)	130.5	127.6
Co(21)-C(21)-O(21)	132.4	130.9
Co(22)-C(21)-O(21)	133.3	128.5
Co(23)-C(21)-O(21)	132.4	133.4
C(1)-O(1)-M(1)	170.9	170.8
C(21)-O(21)-M(1)	171.5	171.6
O(21)-M(1)-O(1)	96.1	96.1
Cp(1)-M(1)-Cp(2)	129.3	129.5

5.5. Röntgenstrukturdaten von $[(CO)_9Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$

Tab. 22: Kristall- und Meß-Daten

Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
a	17.763 Å
b	13.094 Å
c	9.026 Å
α	99.021 °
β	101.087 °
γ	76.944 °
V	1993.056 Å ³
Röntgenstrahlung	Mo-K _{α}
Anz. d. unabh. Reflexe	4900
davon beobachtet	3560
R	0.0644

Tab. 23: Atomabstände (Å) in $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$

Die Numerierung der Atome entspricht der
in Abbildung 18

Co(1)-Co(2)	2.465
Co(2)-Co(3)	2.472
Co(3)-Co(1)	<u>2.471</u>
	2.469
Co(4)-Co(5)	2.482
Co(5)-Co(6)	2.489
Co(6)-Co(4)	<u>2.471</u>
	2.481
Co(1)-C(1)	1.910
Co(2)-C(1)	1.947
Co(3)-C(1)	<u>1.938</u>
	1.932
Co(4)-C(11)	1.930
Co(5)-C(11)	1.890
Co(6)-C(11)	<u>1.915</u>
	1.912
Co(1)-C(2)	1.799
Co(1)-C(3)	1.744
Co(1)-C(4)	1.794
Co(2)-C(5)	1.805
Co(2)-C(6)	1.776
Co(2)-C(7)	1.753
Co(3)-C(8)	1.790
Co(3)-C(9)	1.796
Co(3)-C(10)	1.789

Forts. Tab. 23

Co(4)-C(12)	1.769
Co(4)-C(13)	1.668
Co(4)-C(14)	1.837
Co(5)-C(15)	1.778
Co(5)-C(16)	1.746
Co(5)-C(17)	1.807
Co(6)-C(18)	1.828
Co(6)-C(19)	1.718
Co(6)-C(20)	<u>1.757</u>
	1.775
C(2)-O(2)	1.102
C(3)-O(3)	1.099
C(4)-O(4)	1.138
C(5)-O(5)	1.084
C(6)-O(6)	1.128
C(7)-O(7)	1.185
C(8)-O(8)	1.115
C(9)-O(9)	1.109
C(10)-O(10)	1.173
C(12)-O(12)	1.122
C(13)-O(13)	1.185
C(14)-O(14)	1.117
C(15)-O(14)	1.142
C(16)-O(16)	1.157
C(17)-O(17)	1.114
C(18)-O(18)	1.135
C(19)-O(19)	1.162
C(20)-O(20)	<u>1.165</u>
	1.135

Forts. Tab. 23

C(1)-O(1)	1.306
C(11)-O(11)	<u>1.315</u>
	1.311
O(1)-Ti(1)	1.821
O(11)-Ti(1)	<u>1.838</u>
	1.830
Ti(1)-C(25)	2.372
Ti(1)-C(26)	2.366
Ti(1)-C(27)	2.365
Ti(1)-C(28)	2.387
Ti(1)-C(29)	<u>2.387</u>
	2.375
Ti(1)-Cp	2.044
C(25)-C(26)	1.380
C(26)-C(27)	1.453
C(27)-C(28)	1.419
C(28)-C(29)	1.434
C(29)-C(25)	<u>1.435</u>
	1.424
Ti(1)-Co(7)	2.614
Co(7)-C(21)	1.809
Co(7)-C(22)	1.762
Co(7)-C(23)	1.689
Co(7)-C(24)	<u>1.789</u>
	1.762
C(21)-O(21)	1.106
C(22)-O(22)	1.155
C(23)-O(23)	1.176
C(24)-O(24)	<u>1.117</u>
	1.139

Tab. 24: Wichtige Bindungswinkel in $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$

Co(3)-C(1)-O(1)	134.2
Co(2)-C(1)-O(1)	132.5
Co(1)-C(1)-O(1)	130.8
Co(4)-C(11)-O(11)	128.5
Co(5)-C(11)-O(11)	135.2
Co(6)-C(11)-O(11)	130.4
C(1)-O(1)-Ti(1)	164.6
C(11)-O(11)-Ti(1)	166.6
O(1)-Ti(1)-O(11)	105.0
O(1)-Ti(1)-Co(7)	101.2
O(11)-Ti(1)-Co(7)	99.1
O(1)-Ti(1)-Cp(1)	113.05
O(11)-Ti(1)-Cp(1)	113.67
Co(7)-Ti(1)-Cp(1)	118.5

6. Zusammenfassung

Darstellung, Eigenschaften und Strukturen der ersten Cyclopentadienyl-uebergangsmetall-oxymethylidyntri-kobaltnonacarbonyl-Verbindungen sind Gegenstand dieser Arbeit: $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$, $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$ und $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$, mit $\text{M} = \text{Ti}$, Zr und Hf , sowie $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COUCp}_3$.

Die Kobaltcarbonyl-Verbindungen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und besonders $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COLi}$ eignen sich zur Darstellung der Oxymethylidyntrikobaltnonacarbonyl-Komplexe.

Cp_2TiCl_2 bildet mit Dikobaltoctacarbonyl $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COTiClCp}_2$, in Analogie zu den Reaktionen von Bor- und Aluminiumhalogeniden mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Die Umsetzung von Cp_2MCl_2 mit $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COLi}$ liefert, je nach Molverhältnis der Reaktionspartner, $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ oder $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{MCP}_2$, mit $\text{M} = \text{Ti}$, Zr und Hf .

Aus Cp_2TiCl_2 und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ entsteht $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COTiCp}_2]_2\text{O}$.

Die Verbindungen $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COMCp}_2]_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Ti}$, Zr und Hf , sind am besten durch Reaktion von $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COMClCp}_2$ mit NaOH in Toluol zu erhalten.

Bei der Reaktion von CpTiCl_3 mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ bildet sich $[(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{TiCpCo}(\text{CO})_4$.

$(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COLi}$ reagiert mit Cp_3UCl zu $(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COUCp}_3$.

Die luftempfindlichen, aber thermisch recht stabilen Titan-, Zirkonium- und Hafnium-Komplexe besitzen sehr ähnliche IR-Spektren. Im Bereich $1220\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ tritt die apikale C-O-Schwingungsbande auf. Für die O-verbrückten

Verbindungen $[(CO)_3Co_3COMCp_2]_2O$ ($M = Ti, Zr, Hf$) ist eine M-O-M-Schwingungsbande bei $690-750\text{ cm}^{-1}$ charakteristisch. In allen 1H -NMR-Spektren findet sich nur ein Singulett bei $\delta = 5,9-6,6\text{ ppm}$, das die Äquivalenz aller π -Cp-Protonen anzeigt.

Die Uran-Verbindung $(CO)_3Co_3COUCp_3$, deren Paramagnetismus durch das 1H -NMR-Spektrum und die Ergebnisse von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen bewiesen wird, ist die erste $(CO)_3Co_3CY$ -Verbindung, deren apikaler Ligand Y ein paramagnetisches Metallzentrum enthält.

Die von BÄTZEL und BOESE erhaltenen Röntgenstrukturdaten der sechs Verbindungen $(CO)_3Co_3COMClCp_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$), $[(CO)_3Co_3CO]_2MCp_2$ ($M = Zr, Hf$) und $[(CO)_3Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$ werden diskutiert und miteinander verglichen.

Die Atomabstände und Winkel der π -Cyclopentadienylmetallgruppen und der Methylidyntrikobaltnonacarbonyl-Cluster-Einheiten entsprechen weitgehend denjenigen vergleichbarer Komplexe. Die apikalen C-O-Bindungen besitzen beträchtliche Doppelbindungsanteile.

Im $[(CO)_3Co_3CO]_2TiCpCo(CO)_4$ liegt die erste bekannte kovalente Ti-Co-Bindung vor. Ihre Länge beträgt $2,614\text{ \AA}$.

Die beschriebenen Verbindungen erweitern das Spektrum der Organo-bi-Metall-Komplexe um die Kombinationen Co/Ti, Co/Zr, Co/Hf und Co/U. Möglicherweise besitzen solche Substanzen interessante katalytische Eigenschaften.

7. Literaturverzeichnis

Die Auflösungen der verwendeten Abkürzungen von
Zeitschriften- und Serien-Titeln finden sich in:

- a) Bibliographic Guide for Editors and
Authors. Washington, D.C.:
American Chemical Society, 1974.
- b) Chemical Abstracts Service Source Index
(CASSI) 1907-1974 Cumulative,
and Quarterly Supplements.
Washington, D.C.: American Chemical
Society, 1975 ff.

- 1 E.W. Abel, T. Blackmore u. R.J. Whitley
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10, 941 (1974)
- 2 E.W. Abel u. B.C. Crosse
Organomet. Chem. Rev. 2, 443 (1967)
- 3 E.W. Abel u. F.G.A. Stone
Q. Rev. Chem. Soc. 23, 325 (1969)
- 4 E.W. Abel u. F.G.A. Stone
Q. Rev. Chem. Soc. 24, 498 (1970)
- 5 D.M. Adams
Metal-Ligand and Related Vibrations
London: Arnold 1967, S. 258
- 6 R.D. Adams u. F.A. Cotton
Dyn. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1975, 489
- 7 S. Aime, L. Milone u. M. Valle
Inorg. Chim. Acta 18, 9 (1976)
- 8 V.T. Aleksanyan u. B.V. Lokshin
J. Organomet. Chem. 131, 113 (1977)
- 9 G. Allegra u. P. Ganis
Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis.,
Mat. Nat., Rend. 33, 438 (1962)
- 10 G. Allegra u. S. Valle
Acta Crystallogr., Sect. B 25, 107 (1969)
- 11 H.-D. Amberger
J. Organomet. Chem. 110, 59 (1976)
- 12 H.-D. Amberger
J. Organomet. Chem. 116, 219 (1976)
- 13 H.-D. Amberger, R.D. Fischer u. B. Kanellakopulos
Theor. Chim. Acta 37, 105 (1975)

- 14 H.-D. Amberger, R.D. Fischer u. B. Kanellakopulos
Z. Naturforsch. Teil B 31, 12 (1976)
- 15 R.V. Ammon, B. Kanellakopulos, R.D. Fischer
u. P. Laubereau
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 315 (1969)
- 16 J.R. Anderson u. D.E. Mainwaring
J. Catal. 35, 162 (1974)
- 17 M.L. Anderson u. L.R. Crisler
J. Organomet. Chem. 17, 345 (1969)
- 18 J.L. Atwood, C.F. Hains, M. Tsutsui u. A.E. Gebala
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 452
- 19 J.L. Atwood, W.E. Hunter, H. Alt u. M.D. Rausch
J. Am. Chem. Soc. 98, 2454 (1976)
- 20 J.L. Atwood, W.E. Hunter, D.C. Hrn timer, E. Samuel,
H. Alt u. M.D. Rausch
Inorg. Chem. 14, 1757 (1975)
- 21 J.L. Atwood, K.E. Stone, H.G. Alt, D.C. Hrn timer
u. M.D. Rausch
J. Organomet. Chem. 96, C4 (1975)
- 22 A. Avdeef, K.N. Raymond, K.O. Hodgson u. A. Zalkin
Inorg. Chem. 11, 1083 (1972)
- 23 V. Bätzel
Methyldiyntrikobalt-nonacarbonyl-Cluster.
Systeme mit Elementen der III. Hauptgruppe.
- Präparative und strukturelle Aspekte.
Diss., Univ. Marburg, Fachber. Chemie, 1975
- 24 V. Bätzel
Z. Naturforsch. Teil B 31, 342 (1976)
- 25 V. Bätzel, U. Müller u. R. Allmann
J. Organomet. Chem. 102, 109 (1975)

- 26 V. Bätzel u. G. Schmid
Chem. Ber. 109, 3339 (1976)
- 27 R.C. Baetzold
J. Catal. 39, 158 (1975)
- 28 M.C. Baird
Prog. Inorg. Chem. 9, 1 (1968)
- 29 E.C. Baker, G.W. Halstead u. K.N. Raymond
Struct. Bonding (Berlin) 25, 23 (1976)
- 30 R. Ball, M.J. Bennett, E.H. Brocks, W.A.G. Graham,
J. Hoyano u. S.M. Illingworth
J. Chem. Soc. D 1970, 592
- 31 K. Bartl
unveröffentlicht
- 32 R.L. Bennett, M.I. Bruce u. F.G.A. Stone
J. Organomet. Chem. 26, 355 (1971)
- 33 C.A. Bertelo u. J. Schwartz
J. Am. Chem. Soc. 97, 228 (1975)
- 34 J. Besançon u. S. Top
J. Organomet. Chem. 127, 139 (1977)
- 35 J. Besançon, S. Top, J. Tirouflet, Y. Dusauso, Y.
C. Lecomte u. J. Protas
J. Organomet. Chem. 127, 153 (1977)
- 36 A.D. Beveridge u. H.C. Clark
J. Organomet. Chem. 11, 601 (1968)
- 37 M. Bigorgne
J. Organomet. Chem. 94, 161 (1975)
- 38 P.H. Bird u. A.R. Fraser
J. Organomet. Chem. 73, 103 (1974)

- 39 B.P. Biryukov u. Yu.T. Struchkov
Russ. Chem. Rev. 39, 789 (1970)
- 40 R. Boese
unveröffentlicht
- 41 W.D. Bonds, C.H. Brubaker, E.S. Chandrasekaran,
C. Gibbons, R.H. Grubbs u. L.C. Kroll
J. Am. Chem. Soc. 97, 2128 (1975)
- 42 J. Boor
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 9, 437 (1970)
- 43 G. Bor
Spectrochim. Acta 19, 1209 (1963)
- 44 G. Bor
Inorganica Chimica Acta. 2. International Symposium.
Advances in the Chemistry of Metal-Carbon,
Metal-Hydrogen and Metal-Olefin Complexes.
1969, S. 56
- 45 G. Bor, U.K. Dieter u. K. Noack
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 914
- 46 G. Bor, L. Markó u. B. Markó
Chem. Ber. 95, 333 (1962)
- 47 G. Bor u. K. Noack
J. Organomet. Chem. 64, 367 (1974)
- 48 G. Bor, G. Sbrignadello u. F. Marcati
J. Organomet. Chem. 46, 357 (1972)
- 49 G. Bor, G. Sbrignadella u. K. Noack
Helv. Chim. Acta 58, 815 (1975)
- 50 D.C. Bradley u. A.S. Kasenally
Chem. Commun. 1968, 1430
- 51 E.M. Brainina, G.G. Dvoryantseva u. R.Kh. Freidlina
Dokl. Chem. 156, 633 (1964)

- 52 E.M. Brainina, R.Kh. Freidlina u. A.N. Nesmeyanov
Dokl. Akad. Nauk SSSR 154, 143 (1964)
- 53 E.M. Brainina, M.Kh. Minacheva u. B.V. Lokshin
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1968, 817
- 54 G. Brandi, M. Brunelli, G. Lugli u. A. Mazzei
Inorg. Chim. Acta 7, 319 (1973)
- 55 P.S. Braterman
Metal Carbonyl Spectra
London [usw.]: Academic Press 1975
- 56 P.S. Braterman, V.A. Wilson u. K.K. Joshi
J. Chem. Soc. A 1971, 191
- 57 M.D. Brice, R.J. Dellaca, B.R. Penfold u. J.L. Spencer
J. Chem. Soc. D 1971, 72
- 58 M.D. Brice u. B.R. Penfold
Inorg. Chem. 11, 1381 (1972)
- 59 J.H. Burns
J. Am. Chem. Soc. 95, 3815 (1973)
- 60 J.H. Burns
J. Organomet. Chem. 69, 225 (1974)
- 61 M.A. Bush u. G.A. Sim
J. Chem. Soc. A 1971, 2225
- 62 F. Calderazzo
J. Organomet. Chem. 79, 175 (1974)
- 63 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer u. J. Takats
J. Am. Chem. Soc. 92, 3801 (1970)
- 64 J.L. Calderon, F.A. Cotton, B.G. DeBoer u. J. Takats
J. Am. Chem. Soc. 93, 3592 (1971)
- 65 A.D. Campbell u. P.E. Nelson
Talanta 16, 875 (1969)

- 66 A.D. Campbell u. P.E. Nelson
Talanta 17, 633 (1970)
- 67 C.E. Carraher
Polymer 17, 231 (1976)
- 68 C.E. Carraher u. G.F. Burish
J. Macromol. Sci., Chem. A10, 1451 (1976)
- 69 C.E. Carraher u. J.E. Sheats
Am. Chem. Soc., Div. Org. Plast. Chem.,
Pap. 33, 634 (1973)
- 70 F.H. Carré, F.A. Cotton u. B.A. Frenz
Inorg. Chem. 15, 380 (1976)
- 71 A. Cartner, B. Robinson u. P.J. Gardner
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 317
- 72 G.A. Catton, G.F.C. Jones, M.J. Mays u. J.A.S. Howell
Inorg. Chim. Acta 20, 141 (1976)
- 73 E. Cernia u. A. Mazzei
Inorg. Chim. Acta 10, 239 (1974)
- 74 M. Chaillet, J. Arrian, D. Leclerc, T. Marey
u. J. Tirouflet
J. Organomet. Chem. 117, 27 (1976)
- 75 A.J. Chalk u. J.F. Harrod
Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968)
- 76 E.S. Chandrasekaran, R.H. Grubbs u. C.H. Brubaker
J. Organomet. Chem. 120, 49 (1976)
- 77 Chemical Abstracts 76, Index Guide S. 178 G (1972)
- 78 P. Chini
Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 31 (1968)
- 79 P. Chini
Pure Appl. Chem. 23, 489 (1970)

- 80 P. Chini, L. Colli u. M. Peraldo
Gazz. Chim. Ital. 90, 1005 (1960)
- 81 P. Chini, G. Longoni u. V.B. Albano
Adv. Organomet. Chem. 14, 285 (1976)
- 82 M.H. Chisholm u. S. Godleski
Prog. Inorg. Chem. 20, 299 (1976)
- 83 J.F. Clarke u. M.G.B. Drew
Acta Crystallogr., Sect. B 30, 2267 (1974)
- 84 A. Clearfield, D.K. Warner, C.H. Saldariagga-Molina,
R. Ropal u. I. Bernal
Can. J. Chem. 53, 1622 (1975)
- 85 M.A. Cohen, D.R. Kidd u. T.L. Brown
J. Am. Chem. Soc. 97, 4408 (1975)
- 86 C.G. Cooke u. M.J. Mays
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 455
- 87 P. Corradini u. G. Allegra
J. Am. Chem. Soc. 81, 5510 (1959)
- 88 F.A. Cotton
Q. Rev. Chem. Soc. 20, 389 (1966)
- 89 F.A. Cotton
Rev. Pure Appl. Chem. 17, 25 (1967)
- 90 F.A. Cotton
Acc. Chem. Res. 2, 240 (1969)
- 91 F.A. Cotton
Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2587
- 92 F.A. Cotton
Chem. Soc. Rev. 4, 27 (1975)
- 93 F.A. Cotton
J. Organomet. Chem. 100, 29 (1975)

- 94 F.A. Cotton u. L.T. Reynolds
J. Am. Chem. Soc. 80, 269 (1958)
- 95 R.S.P. Coutts u. P.C. Wailes
Aust. J. Chem. 19, 2069 (1966)
- 96 R.S.P. Coutts u. P.C. Wailes
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 1 (1967)
- 97 R.S.P. Coutts u. P.C. Wailes
Adv. Organomet. Chem. 9, 135 (1970)
- 98 R.S.P. Coutts u. P.C. Wailes
Aust. J. Chem. 24, 1075 (1971)
- 99 A.E. Crease u. P. Legzdins
J. Chem. Educ. 52, 499 (1975)
- 100 G.R. Davies u. B.T. Kilbourn
J. Chem. Soc. A 1971, 87
- 101 B.R. Davis u. I. Bernal
J. Organomet. Chem. 30, 75 (1971)
- 102 V.W. Day, S.S. Abdel-Megnid, S. Dabestani,
M.G. Thomas, W.R. Pretzer u. E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. 98, 8289 (1976)
- 103 V.W. Day, R.O. Day, J.S. Kristoff,
F.J. Hirsekorn u. E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. 97, 2571 (1975)
- 104 R.J. Dellaca, B.R. Penfold, B.H. Robinson,
W.T. Robinson u. J.L. Spencer
Inorg. Chem. 9, 2197 (1970)
- 105 R.J. Dellaca, B.R. Penfold, B.H. Robinson,
W.T. Robinson u. J.L. Spencer
Inorg. Chem. 9, 2204 (1970)
- 106 B. Demerseman, G. Bouquet u. M. Bigorgne
J. Organomet. Chem. 93, 199 (1975)

- 107 B. Demerseman, G. Bouquet u. M. Bigorgne
J. Organomet. Chem. 101, C24 (1975)
- 108 B. Demerseman, G. Bouquet u. M. Bigorgne
J. Organomet. Chem. 107, C19 (1976)
- 109 W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy,
H.W.B. Reed u. B.L. Shaw
Proc. Chem. Soc. (London) 1961, 169
- 110 R.S. Dickson u. P.J. Fraser
Adv. Organomet. Chem. 12, 323 (1974)
- 111 A. Dormond, J. Tirouflet u. F. LeMoigne
J. Organomet. Chem. 101, 71 (1975)
- 112 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert,
T.R. Spalding u. R.C. Srivastava
J. Chem. Soc. A 1969, 2106
- 113 P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert,
R.C. Srivastava, M.J. Frazer u. W.E. Newton
J. Chem. Soc. A 1969, 2814
- 114 N. Edelstein, A. Streitwieser,
D.G. Morrell u. R. Walker
Inorg. Chem. 15, 1367 (1976)
- 115 W.F. Edgell u. A. Barbetta
J. Am. Chem. Soc. 96, 415 (1974)
- 116 W.F. Edgell u. J. Lyford
Inorg. Chem. 9, 1932 (1970)
- 117 J.E. Ellis
J. Organomet. Chem. 86, 1 (1975)
- 118 J.E. Ellis
J. Chem. Educ. 53, 2 (1976)
- 119 J.E. Ellis u. E.A. Flom
J. Organomet. Chem. 99, 263 (1975)

- 120 E.E. Ernstbrunner u. M. Kilner
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 417
- 121 P. Etievant, G. Tainturier u. B. Gautheron
C. R. Acad. Sci., Ser. C 283, 233 (1976)
- 122 J. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis
u. T.W. Matheson
J. Am. Chem. Soc. 97, 1245 (1975)
- 123 G. Fachinetti u. C. Floriani
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 66
- 124 G. Fachinetti, C. Floriani,
F. Marchetti u. S. Merlino
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 522
- 125 J. Falbe
J. Organomet. Chem. 94, 213 (1975)
- 126 R. Feld u. P.L. Cowe
The organic chemistry of titanium.
London: Butterworths, 1965
- 127 S.A. Fieldhouse, A.J. Cleland, B.H. Freeland,
C.D.M. Mann u. R.J. O'Brien
J. Chem. Soc. A 1971, 2536
- 128 S.A. Fieldhouse, B.H. Freeland,
C.D.M. Mann u. R.J. O'Brien
J. Chem. Soc. D 1970, 181
- 129 E.O. Fischer u. A. Däweritz
Angew. Chem. 87, 360 (1975)
- 130 E.O. Fischer u. S. Fontana
J. Organomet. Chem. 40, 159 (1972)
- 131 A.S. Foust, M.S. Foster u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 91, 5631 (1969)

- 132 A.S. Foust, M.S. Foster u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 91, 5633 (1969)
- 133 J. Fragala, E. Ciliberto, R.D. Fischer,
C.R. Sienel u. P. Zanella
J. Organomet. Chem. 120, C9 (1976)
- 134 H.P. Fritz
Adv. Organomet. Chem. 1, 239 (1964)
- 135 F.R. Fronczek, E.C. Baker, P.R. Sharp,
K.N. Raymond, H.G. Alt u. M.D. Rausch
Inorg. Chem. 15, 2284 (1976)
- 136 E. Fukushima u. S.D. Larsen
Chem. Phys. Lett. 44, 285 (1976)
- 137 P.J. Gardner, A. Cartner,
R. Cunninghame u. B.H. Robinson
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2582
- 138 A.E. Gebala u. M. Tsutsui
Chem. Lett. 1972, 775
- 139 A.E. Gebala u. M. Tsutsui
J. Am. Chem. Soc. 95, 91 (1973)
- 140 R. Geltinger
Beiträge zur Chemie des Bors: Cyanoborane,
Trikobaltmethyldinyloxyborane, Halogenmethoxyborane.
Diss., Univ. München, Fak. f. Chemie u. Pharmazie, 1974
- 141 S.A. Giddings
Inorg. Chem. 3, 684 (1964)
- 142 S.A. Giddings
Inorg. Chem. 6, 849 (1967)
- 143 C. Glidewell
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 761 (1975)

- 144 A. Glivicky u. J.D. McCowan
Can. J. Chem. 51, 2609 (1973)
- 145 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.
Ergänzungswerk zur achten Auflage.
Bd. 6 : Kobalt-organische Verbindungen,
Teil 2: Mehrkernige Verbindungen .
Weinheim: Verlag Chemie, 1973
- 146 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie.
Ergänzungswerk zur achten Auflage.
Bd. 10: Zirkonium-organische Verbindungen/
Bd. 11: Hafnium-organische Verbindungen .
(In einem Band)
Weinheim: Verlag Chemie, 1973
- 147 R.D. Gorsich
J. Am. Chem. Soc. 80, 4744 (1958)
- 148 D.R. Gray u. C.H. Brubaker
Inorg. Chem. 10, 2143 (1971)
- 149 R.N. Grimes
Ann. N. Y. Acad. Sci. 239 (1974)
(Horiz. Organomet. Chem.), 180
- 150 L.M. Haines u. M.H.B. Stiddard
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 12, 53 (1969)
- 151 L.W. Hall, G.J. Zimmermann u. L.G. Sneddon
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 45
- 152 D.W. Hart u. J. Schwartz
J. Am. Chem. Soc. 96, 8115 (1974)
- 153 H.J. Haustein u. K.E. Schwarzhans
Z. Naturforsch., Teil B 31, 1719 (1976)
- 154 R.G. Hayes u. J.L. Thomas
Organomet. Chem. Rev. A 7, 1 (1971)

- 155 J.A. Hermann u. J.F. Suttle
Inorg. Synth. 5, 143 (1957)
- 156 S. Herzog, J. Dehnert u. K. Lühder
in: Technique of Inorganic Chemistry,
ed. by H.B. Jonassen u. A. Weissberger, New York :
Wiley/Interscience, Vol. 8 (1968), S. 119
- 157 W. Hieber, O. Vohler u. G. Braun
Z. Naturforsch., Teil B 13, 192 (1958)
- 158 L. Hocks, J. Goffart, G. Duyckaerts
u. P. Teyssle
Spectrochim. Acta, Part A 30, 907 (1974)
- 159 A.T. Hsieh u. J. Knight
J. Organomet. Chem. 26, 125 (1971)
- 160 G. Huttner u. H. Lorenz
Chem. Ber. 108, 973 (1975)
- 161 W.M. Ingle, G. Preti u. A.G. MacDiarmid
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 497
- 162 I.N. Ivleva, A.K. Shilova,
S.I. Salienko u. Yu.G. Borod'ko
Dokl. Akad. Nauk SSSR 213, 116 (1973)
- 163 R. Jackson, J. Ruddlesden,
D.J. Thompson u. R. Whelan
J. Organomet. Chem. 125, 57 (1977)
- 164 B.F.G. Johnson, J. Lewis u. T.W. Matheson
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 441
- 165 R.D. Johnston
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 471 (1970)
- 166 K.K. Joshi, R. Wardle u. V.A. Wilson
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 49 (1970)

- 167 H.D. Kaesz
Chem. Br. 9, 344 (1973)
- 168 W. Kalbfus, J. Kiefer u. K.E. Schwarzthans
Z. Naturforsch., Teil B 28, 503 (1973)
- 169 T. Kamijo, T. Kitamura, N. Sakamoto u. T. Joh
J. Organomet. Chem. 54, 265 (1973)
- 170 B. Kanellakopulos u. K.W. Bagnall
MTP International Review of Science,
Inorganic Chemistry, Ser. 1, Vol. 7.
Consultant Ed.: H.J. Emeleus,
Volume Ed.: K.W. Bagnall,
London: Butterworths,
Baltimore: Univ. Park Press 1972, S. 299
- 171 B. Kanellakopulos, E. Dornberger u. H. Billich
J. Organomet. Chem. 76, C42 (1974)
- 172 D.G. Karraker
Inorg. Chem. 12, 1105 (1973)
- 173 S.F.A. Kettle u. J.A. Khan
Proc. Chem. Soc. London 1962, 82
- 174 S.F.A. Kettle u. J.A. Khan
J. Organomet. Chem. 5, 588 (1966)
- 175 I.U. Khand, G.R. Knox, P.L. Panson
u. W.E. Watts
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1973, 975
- 176 R.B. King
Adv. Organomet. Chem. 2, 157 (1964)

- 177 R.B. King
Organometallic Syntheses. Vol. 1
Transition Metal Compounds.
New York, London: Academic Press 1965, S. 78
- 178 R.B. King
J. Am. Chem. Soc. 94, 95 (1972)
- 179 R.B. King
Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972)
- 180 R.B. King
J. Organomet. Chem. 110, 111 (1975)
- 181 F. Klanberg, W.B. Askew u. L.J. Guggenberger
Inorg. Chem. 7, 2265 (1968)
- 182 E. Klumpp, G. Bor u. L. Markó
Chem. Ber. 100, 1451 (1967)
- 183 E. Klumpp, L. Markó u. G. Bor
Chem. Ber. 97, 926 (1964)
- 184 J. Knecht
ESCA-spektroskopische Untersuchungen
an chemischen Verbindungen .
Diss., Univ. Marburg, Fachber. Chemie, 1976
- 185 J. Knight u. M.J. Mays
J. Chem. Soc. A 1970, 711
- 186 V. Kocman, J.C. Rucklidge,
R.J. O'Brien u. W. Santo
J. Chem. Soc. D 1971, 1340
- 187 H. Köpf u. K.H. Räthlein
Angew. Chem. 81, 1000 (1969)
- 188 I.S. Kolomnikov, V.P. Kukolev
u. M.E. Vol'pin
Russ. Chem. Rev. 43, 399 (1974)

- 189 Ts.B. Konunova
Koordinatsionnye Soedineniya
Tsirkoniya i Grafniya S Organicheskimi Ligandami
Shtiintsya: Kishnev, Mold. SSR, 1975
zitiert nach: Chem. Abstr. 84, 115384 (1976)
- 190 D.V. Korol'kov
J. Struct. Chem. 15, 902 (1974)
- 191 D.V. Korol'kov
J. Struct. Chem. 16, 149 (1975)
- 192 J.S. Kristoff, N.J. Nelson u. D.F. Shriver
J. Organomet. Chem. 49, C82 (1973)
- 193 J.S. Kristoff u. D.F. Shriver
Inorg. Chem. 13, 499 (1974)
- 194 V.I. Kulishov, N.G. Bokii
u. Yu.T. Struchkov
J. Struct. Chem. 11, 646 (1970)
- 195 V.I. Kulishov, E.M. Brainina, N.G. Bokii
u. Yu.T. Struchkov
J. Organomet. Chem. 36, 333 (1972)
- 196 A. Kutoglu
Acta Cryst. Sect. B 29, 2891 (1973)
- 197 J.C. Leblanc u. C. Moïse
J. Organomet. Chem. 120, 65 (1976)
- 198 J.C. Leblanc u. C. Moïse
J. Organomet. Chem. 131, 35 (1977)
- 199 J. Lewis u. B.F.G. Johnson
Acc. Chem. Res. 1, 245 (1968)
- 200 J.X. McDermott u. G.M. Whitesides
J. Am. Chem. Soc. 96, 947 (1974)

- 201 J.X. McDermott, M.E. Wilson u. G.M. Whitesides
J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976)
- 202 A. McKillop u. E.C. Taylor
Adv. Organomet. Chem. 11, 147 (1973)
- 203 J.E. McMurry
Acc. Chem. Res. 7, 281 (1974)
- 204 B.E. Mann
Adv. Organomet. Chem. 12, 135 (1974)
- 205 C.D. M. Mann, A.J. Cleland, S.A. Fieldhouse,
B.H. Frieland u. R.J. O'Brien
J. Organomet. Chem. 24, C61 (1970)
- 206 J.M. Manriquez u. J.E. Bercaw
J. Am. Chem. Soc. 96, 6229 (1974)
- 207 J.M. Manriquez, R.D. Sanner, R.E. Marsh
u. J.E. Bercaw
J. Am. Chem. Soc. 98, 3042 (1976)
- 208 R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel,
F.A. Cotton u. H.W. Sternberg
J. Am. Chem. Soc. 80, 6529 (1958)
- 209 L. Markó, G. Bor u. E. Klumpp
Chem. Ind. (London) 1961, 1491
- 210 L. Markó, G. Bor, E. Klumpp,
B. Markó u. G. Almasy
Chem. Ber. 96, 955 (1963)
- 211 L. Markó u. B. Markó
Inorg. Chim. Acta 14, L39 (1975)
- 212 T.J. Marks
J. Organomet. Chem. 79, 181 (1974)

- 213 T.J. Marks
J. Organomet. Chem. 95, 301 (1975)
- 214 T.J. Marks
Acc. Chem. Res. 9, 223 (1976)
- 215 T.J. Marks u. A.F. Seyam
J. Am. Chem. Soc. 94, 6545 (1972)
- 216 T.J. Marks, A.M. Seyam u. J.R. Kolb
J. Am. Chem. Soc. 95, 5529 (1973)
- 217 T.J. Marks, A.M. Seyam u. J.R. Kolb
J. Am. Chem. Soc. 96, 1643 (1974)
- 218 T.J. Marks, A.M. Seyam u. W.A. Wachter
Inorg. Synth. 16, 147 (1976)
- 219 S. Martinengo, P. Chini, V.G. Albano,
F. Cariati u. T. Salvatori
J. Organomet. Chem. 59, 379 (1973)
- 220 E. Maslowsky
Chem. Rev. 71, 507 (1971)
- 221 E. Maslowsky
Vibrational Spectra of Organometallic Compounds
New York [usw.]: Wiley 1977
- 222 E. Maslowsky u. K. Nakamoto
Appl. Spectrosc. 25, 187 (1971)
- 223 M.J. Mays u. R.N.F. Simpson
J. Chem. Soc. A 1968, 1444
- 224 T.J. Meyer
Prog. Inorg. Chem. 19, 1 (1975)
- 225 M.Kh. Minacheva u. E.M. Brainina
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 139

- 226 A. Miyake, H. Kondo u. M. Aoyama
Angew. Chem. 81, 498 (1969)
- 227 C. Moise, J.C. Leblanc u. J. Tirouflet
J. Am. Chem. Soc. 97, 6272 (1975)
- 228 Y. Morino, T. Ukaji u. T. Ito
Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 64 (1966)
- 229 J. Müller u. H. Dorner
Angew. Chem. 85, 867 (1973)
- 230 E.L. Muetterties
in: Boron Hydride Chemistry.
E.L. Muetterties (Hrsg.)
New York [usw.] : Academic Press 1975, S. 1
- 231 E.L. Muetterties
Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 959 (1975)
- 232 E.L. Muetterties
Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 451 (1976)
- 233 E.L. Muetterties, B.A. Sosinsky
u. K.J. Zamaraev
J. Am. Chem. Soc. 97, 5299 (1975)
- 234 K.W. Muir
J. Chem. Soc. A 1971, 2663
- 235 E.G. Muller, J.L. Petersen u. L.F. Dahl
J. Organomet. Chem. 111, 91 (1976)
- 236 E.G. Muller, S.F. Watkins u. L.F. Dahl
J. Organomet. Chem. 111, 73 (1976)
- 237 D. Nath, R.K. Sharma u. A.N. Bhat
Inorg. Chim. Acta 20, 109 (1976)
- 238 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov,
N.E. Kolobova u. V.N. Khandozhko
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1879

- 239 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov,
N.E. Kolobova u. V.N. Khandozhko
J. Gen. Chem. USSR 44, 1265 (1974)
- 240 J. Newman u. A.R. Manning
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2549
- 241 B.K. Nicholson, B.H. Robinson
u. J. Simpson
J. Organomet. Chem. 66, C3 (1974)
- 242 H. Nöth u. R. Hartwimmer
Chem. Ber. 93, 2246 (1960)
- 243 S. Onaka u. D.F. Shriver
Inorg. Chem. 15, 915 (1976)
- 244 G. Pályi, F. Baumgartner u. J. Czajlik
J. Organomet. Chem. 49, C85 (1973)
- 245 G. Pályi, F. Piacenti u. L. Markó
Inorg. Chim. Acta Rev. 4, 109 (1970)
- 246 D.J. Patmore u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 5, 2222 (1966)
- 247 D.J. Patmore u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 6, 981 (1967)
- 248 D.J. Patmore u. W.A.G. Graham
Inorg. Chem. 7, 771 (1968)
- 249 B.R. Penfold
Perspect. Struct. Chem. 2, 71 (1968)
- 250 B.R. Penfold u. B.H. Robinson
Acc. Chem. Res. 6, 73 (1973)
- 251 G.P. Pez u. S.C. Kwan
J. Am. Chem. Soc. 98, 8079 (1976)

- 252 R. Pfeil
unveröffentlicht
- 253 M. Primet, J.M. Basset, E. Garbowski
u. M.V. Mathieu
J. Am. Chem. Soc. 97, 3655 (1975)
- 254 K. Prout, T.S. Cameron, R.A. Forder,
S.R. Critchley, B. Denton u. G.V. Rees
Acta Cryst., Sect. B 30, 2290 (1974)
- 255 H.G. Raubenheimer u. E.O. Fischer
J. Organomet. Chem. 91, C23 (1975)
- 256 M.D. Rausch u. D.J. Ciapenelli
J. Organomet. Chem. 10, 127 (1967)
- 257 M.D. Rausch u. H.B. Gordon
J. Organomet. Chem. 74, 85 (1974)
- 258 M.D. Rausch, H.B. Gordon u. E. Samuel
J. Coord. Chem. 1, 141 (1971)
- 259 A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M. Swan
u. P.C. Wailes
Aust. J. Chem. 18, 173 (1965)
- 260 A.F. Reid u. P.C. Wailes
J. Organomet. Chem. 2, 329 (1964)
- 261 R. Renault, G. Tainturier u. B. Gautheron
J. Organomet. Chem. 127, C35 (1977)
- 262 L.T. Reynolds u. G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 246 (1956)
- 263 O.S. Roshchupkina, V.A. Dubovitskii
u. Yu.G. Borod'ko
J. Struct. Chem. 12, 928 (1971)

- 264 R.C. Ryan u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975)
- 265 R.C. Ryan, C.U. Pittman u. J.P. O'Connor
J. Am. Chem. Soc. 99, 1986 (1977)
- 266 C.H. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield
u. I. Bernal
Inorg. Chem. 13, 2880 (1974)
- 267 C.H. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield
u. I. Bernal
J. Organomet. Chem. 80, 79 (1974)
- 268 E. Samuel
Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3548
- 269 E. Samuel, R. Ferner u. M. Bigorgne
Inorg. Chem. 12, 881 (1973)
- 270 E. Samuel, M.D. Rausch
J. Am. Chem. Soc. 95, 6263 (1973)
- 271 R.D. Sanner, J.M. Manriquez,
R.E. Marsh u. J.E. Bercaw
J. Am. Chem. Soc. 98, 8351 (1976)
- 272 M. Sato u. Y. Tadao
J. Organomet. Chem. 94, 403 (1975)
- 273 G. Sbrignadello, G. Tomat, L. Magon
u. G. Bor
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 1073 (1973)
- 274 G. Schmid u. V. Bätzel
J. Organomet. Chem. 46, 149 (1972)
- 275 G. Schmid u. V. Bätzel
J. Organomet. Chem. 81, 321 (1974)
- 276 G. Schmid, V. Bätzel u. G. Etzrodt
J. Organomet. Chem. 112, 345 (1976)

- 277 G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt u. R. Pfeil
J. Organomet. Chem. 86, 257 (1975)
- 278 G. Schmid, V. Bätzel u. B. Stutte
J. Organomet. Chem. 113, 67 (1976)
- 279 G. Schmid u. G. Etzrodt
unveröffentlicht
- 280 G. Schmid u. B. Stutte
J. Organomet. Chem. 37, 375 (1972)
- 281 M. Schütze
Angew. Chem. 70, 697 (1958)
- 282 J. Schwartz u. J.A. Labinger
Angew. Chem. 88, 402 (1976)
- 283 K.E. Schwarzhans u. H. Steiger
Angew. Chem. 84, 587 (1972)
- 284 G.T. Seaborg
Pure Appl. Chem. 30, 539 (1972)
- 285 J. Selbin, J.D. Ortego u. G. Gritzner
Inorg. Chem. 7, 976 (1968)
- 286 N.M. Sergejev
Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 9, 71 (1975)
- 287 A.M. Seyam u. G.A. Eddein
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 115 (1977)
- 288 D. Seyferth
Adv. Organomet. Chem. 14, 98 (1976)
- 289 D. Seyferth, C.S. Eschbach u. M. Ozolins-Nestle
J. Organomet. Chem. 97, C11 (1975)
- 290 D. Seyferth, J.E. Hallgren u. P.L.K. Hung
J. Organomet. Chem. 50, 265 (1973)

- 291 D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn,
G.H. Williams, M.O. Nestle u. P.L.K. Hung
J. Organomet. Chem. 65, 99 (1974)
- 292 D. Seyferth, R.J. Spohn, M.R. Churchill,
K. Gold u. F.R. Scholer
J. Organomet. Chem. 23, 237 (1970)
- 293 A.E. Shilov
Russ. Chem. Rev. 43, 378 (1974)
- 294 D.F. Shriver
The Manipulation of Air-sensitive Compounds.
New York [usw.]: McGraw-Hill 1969
- 295 D.F. Shriver
Acc. Chem. Res. 3, 231 (1970)
- 296 D.F. Shriver
Chem. Br. 8, 419 (1972)
- 297 D.F. Shriver
J. Organomet. Chem. 94, 259 (1975)
- 298 D.F. Shriver u. A. Alich
Coord. Chem. Rev. 8, 15 (1972)
- 299 E.M. Shustorovich u. D.V. Korol'kov
J. Struct. Chem. 13, 634 (1972)
- 300 G.R. Sienel
Neue Metallorganyle des Urans auf der
Grundlage des Tris-(pentahapto-cyclopentadienyl)-
Uran(IV)-Systems .
Diss., Univ. Erlangen-Nürnberg,
Fachber. Naturwissenschaften, 1976
- 301 G.L. Simon u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 95, 2164 (1973)

- 302 J.H. Sinfelt
J. Catal. 29, 308 (1973)
- 303 J.H. Sinfelt
Prog. Solid State Chem. 10, 55 (1975)
- 304 A. Sisak, C. Sisak, F. Ungvary,
G. Pályi u. L. Markó
J. Organomet. Chem. 90, 77 (1975)
- 305 G.C. Smith, T.P. Chojnacki, S.R. Dasgupta,
K. Iwatate u. K.L. Watters
Inorg. Chem. 14, 1419 (1975)
- 306 T.G. Spiro
Prog. Inorg. Chem. 11, 1 (1970)
- 307 D.F. Starks, T.C. Parsons, A. Streitwieser
u. N. Edelstein
Inorg. Chem. 13, 1307 (1974)
- 308 H.W. Steiger
Gemischte Metall-Cluster-Verbindungen.
Darstellung und spektroskopische Befunde.
Diss., Techn. Univ. München,
Fak. f. Allgem. Wissenschaften, 1972
- 309 H. Stoeckli-Evans
Helv. Chim. Acta 57, 684 (1974)
- 310 A. Streitwieser
Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem. 1, 221 (1973)
- 311 A. Streitwieser u. C.A. Harmon
Inorg. Chem. 12, 1102 (1973)
- 312 A. Streitwieser u. U. Müller-Westerhoff
J. Am. Chem. Soc. 90, 7364 (1968)
- 313 A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff,
G. Sonnichsen, F. Mares, D.G. Morell,
K.O. Hodgson u. C.A. Harmon
J. Am. Chem. Soc. 95, 8644 (1973)

- 314 A. Streitwieser u. R. Walker
J. Organomet. Chem. 97, C41 (1975)
- 315 C.E. Strouse u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 93, 6032 (1971)
- 316 P.W. Sutton u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 89, 261 (1967)
- 317 R.L. Sweany u. T.L. Brown
Inorg. Chem. 16, 415 (1977)
- 318 G. Tainturier, B. Gautheron,
P. Renaut u. P. Etievant
C. R. Acad. Sci., Ser. C 281, 951 (1975)
- 319 W. Tam u. M.F. Rettig
J. Organomet. Chem. 108, C1 (1976)
- 320 L. Templeton, D.H. Templeton u. R. Walker
Inorg. Chem. 15, 3000 (1976)
- 321 G.L. Ter Haar u. M. Dubeck
Inorg. Chem. 3, 1648 (1964)
- 322 J.H. Teuben
J. Organomet. Chem. 57, 159 (1973)
- 323 J.H. Teuben
J. Organomet. Chem. 69, 241 (1974)
- 324 U. Thewalt u. D. Schomburg
J. Organomet. Chem. 127, 169 (1977)
- 325 J.L. Thomas u. K.T. Brown
J. Organomet. Chem. 111, 297 (1976)
- 326 M.G. Thomas, B.F. Freier u. E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. 98, 1296 (1976)

- 327 M.G. Thomas, E.L. Muetterties,
R.O. Day u. V.W. Day
J. Am. Chem. Soc. 98, 4645 (1976)
- 328 M.G. Thomas, W.R. Pretzer, B.F. Beier,
F.J. Hirsekorn u. E.L. Muetterties
J. Am. Chem. Soc. 99, 743 (1977)
- 329 L.J. Todd u. J.R. Wilkinson
J. Organomet. Chem. 77, 1 (1974)
- 330 M. Tsutsui u. N. Ely
J. Am. Chem. Soc. 96, 3650 (1974)
- 331 M. Tsutsui, N. Ely u. R. Dubois
Acc. Chem. Res. 9, 217 (1976)
- 332 M. Tsutsui, N. Ely u. A. Gebala
Inorg. Chem. 14, 78 (1975)
- 333 M. Tsutsui, N. Ely, A.E. Gebala
u. J.L. Atwood
Ann. N. Y. Acad. Sci. 239 (1974)
(Horiz. Organomet. Chem.), 160
- 334 V.A. Uchtmann u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 91, 3763 (1969)
- 335 H. Vahrenkamp, V.A. Uchtmann u. L.F. Dahl
J. Am. Chem. Soc. 90, 3272 (1968)
- 336 A.C. Villa, A.G. Manfredotti u. C. Guastini
Acta Cryst., Sect. B 32, 909 (1976)
- 337 A. Vizi-Orosz
J. Organomet. Chem. 111, 61 (1976)
- 338 A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi,
L. Markó, G. Bor u. G. Natile
J. Organomet. Chem. 107, 235 (1976)

- 339 A. Vizi-Orosz, G. Pályi u. L. Markó
J. Organomet. Chem. 60, C25 (1973)
- 340 K. Wade
J. Chem. Soc. D 1971, 792
- 341 K. Wade
Electron Deficient Compounds.
London: Nelson 1971
- 342 K. Wade
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 559 (1972)
- 343 K. Wade
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 563 (1972)
- 344 K. Wade
Chem. Br. 11, 177 (1975)
- 345 P.C. Wailes, R.S.P. Coutts u. H. Weigold
Organometallic Chemistry of Titanium,
Zirconium and Hafnium.
New York [usw.]: Academic Press 1974
- 346 P.C. Wailes u. H. Weigold
J. Organomet. Chem. 24, 405 (1970)
- 347 P.C. Wailes u. H. Weigold
J. Organomet. Chem. 28, 91 (1971)
- 348 P.C. Wailes, H. Weigold u. A.P. Bell
J. Organomet. Chem. 33, 181 (1971)
- 349 P.C. Wailes, H. Weigold u. A.P. Bell
J. Organomet. Chem. 34, 155 (1972)
- 350 M.J. Ware
in: Essays in Structural Chemistry.
A.J. Downs, D.A. Long u. L.A.K. Staveley (Hrsg.)
London [usw.]: MacMillan 1971, S. 404

- 351 K.D. Warren
Inorg. Chem. 14, 3095 (1975)
- 352 K.L. Watters u. W.M. Risen
Inorg. Chim. Acta Rev. 3, 129 (1969)
- 353 C.H. Wei
Inorg. Chem. 8, 2384 (1969)
- 354 C.H. Wei u. L.F. Dahl
Inorg. Chem. 6, 1229 (1967)
- 355 F.W. van der Weij, H. Scholtens u. J.H. Teuben
J. Organomet. Chem. 127, 299 (1977)
- 356 J. Wender, H.W. Sternberg u. M. Orchin
J. Am. Chem. Soc. 74, 1216 (1952)
- 357 P.J. Wheatley
Perspect. Struct. Chem. 1, 1 (1967)
- 358 C. White
Organomet. Chem. 3, 395 (1975)
- 359 J.W. White u. C.J. Wright
J. Chem. Soc. A 1971, 2843
- 360 T. Williams, J. Krudener u. J. McFarland
Anal. Chim. Acta 30, 155 (1964)
- 361 P.W. Wilson
Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 3, 381 (1973)
- 362 M. Wrighton
Chem. Rev. 74, 401 (1974)
- 363 L.F. Wuyts, G.P. van der Kelen
u. Z. Eeckhaut
J. Mol. Struct. 33, 107 (1976)
- 364 K. Yasufuku u. H. Yamazaki
Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 2664 (1972)
- 365 A. Zalkin u. K.N. Raymond
J. Am. Chem. Soc. 91, 5667 (1969)

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von Februar 1973 bis September 1976 im Fachbereich Chemie der Universität Marburg ausgeführt.
Die Arbeit stand unter der Leitung von

Prof. Dr. G. Schmid.

Ihm, meinem verehrten Lehrer, danke ich sehr herzlich für sein großes Interesse, seine wertvollen Anregungen und Ratschläge und seine freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. V. Bätzel gilt mein herzlicher Dank für die Durchführung von vier Röntgenstrukturanalysen.
Herrn Dr. R. Boese bin ich für die Anfertigung von zwei weiteren Röntgenstrukturanalysen ebenfalls sehr dankbar.

Ferner gilt mein Dank Herrn Dr. J. Knecht für die Aufnahme der ESCA-Spektren und Herrn Dr. P. Köhler für die Durchführung der magnetischen Messungen am Foner-Magnetometer.

Allen oben nicht genannten Mitgliedern des Fachbereichs Chemie, die durch ihre Mitarbeit oder Ratschläge die Anfertigung der Arbeit unterstützten, bin ich ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf

8. Juli 1944	geboren als Sohn von Dr. med. Hermann Stutte und Dr. med. Marie-Luise Stutte, geb. Thraum, in Tübingen
Apr. 50 - Apr. 54	Besuch der Grundschule in Marburg
Apr. 54 - Febr. 63	Besuch der Martin-Luther-Schule, Gymnasium für Jungen, in Marburg.
Februar 1963	Reifeprüfung
SS 63 - SS 66	Chemie-Studium an der TH Darmstadt
Juli 1966	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
WS 66/67 - SS 71	Chemie-Studium an der Univ. Marburg
Juni 1970	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juni 70 - Sept. 71	Anfertigung der Diplomarbeit
September 1971	Erhalt der Diplom-Urkunde
Aug. 70 - Sept. 71	Tätigkeit als wissenschaftl. Hilfskraft am Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Marburg
Okt. 71 - Sept. 76	Tätigkeit als wissenschaftl. Mitarbeiter am Fachbereich Chemie d. Univ. Marburg.
Febr. 73 - Mai 77	Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Seit Okt. 76	Ausbildung für den höheren Bibliotheksdienst an wissenschaftlichen Bibliotheken des Landes Hessen

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten

Allmann, Aurich, Babel, Bähr, Dehnicke, Dimroth,
Försterling, Franke, Hafner, Hellner, Kirmse, Klamberg,
Kohlschütter, Kuhn, Lorberth, Menzel, Musso, Nöth, Rang,
Reichardt, Reinen, Schlechta, Schmid, Schmieden, Schweig,
Seelig, Stork, Waidelich, Walther, Weil, Witte.

